

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

97 EP 0 602 198 B 1

10 DE 693 26 052 T 2

51 Int. Cl.⁷:
C 10 M 163/00
C 10 M 133/52

- | | | |
|----|---|----------------|
| 21 | Deutsches Aktenzeichen: | 693 26 052.1 |
| 86 | PCT-Aktenzeichen: | PCT/US93/04227 |
| 96 | Europäisches Aktenzeichen: | 93 911 062.3 |
| 87 | PCT-Veröffentlichungs-Nr.: | WO 93/24599 |
| 86 | PCT-Anmeldetag: | 4. 5. 1993 |
| 87 | Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: | 9. 12. 1993 |
| 97 | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 22. 6. 1994 |
| 97 | Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 18. 8. 1999 |
| 47 | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 13. 4. 2000 |

30 Unionspriorität:
890410 29. 05. 1992 US

73 Patentinhaber:
The Lubrizol Corp., Wickliffe, Ohio, US

74 Vertreter:
Dr. Volker Vossius, Corinna Vossius, Tilman
Vossius, Dr. Holger Adam, Dr. Martin Grund, 81679
München

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

72 Erfinder:
RIPPLE, David, E., Kirtland, OH 44094, US; KARN,
Jack, L., Richmond Heights, OH 44143, US; VARGO,
Daniel, M., Willoughby, OH 44094, US

54 VERWENDUNG VON DIESELSCHMIERSTOFFE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 26 052 T 2

DE 693 26 052 T 2

5

VERWENDUNG VON DIESELSCHMIERMITTELN

10

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Additiven, die wirksam sind, um Rußver dickung in Dieselschmiermitteln zu kontrollieren.

15

Es ist bekannt, daß Schmieröle dazu neigen, unter Bedingungen der Verwendung in modernen Motoren mit innerer Verbrennung Leistung abzubauen, was die Bildung von Schlamm, Lack, kohlenstoffhaltigen und harzartigen Materialien zur Folge hat, die dazu neigen, an verschiedenen Teilen des Motors zu haften, insbesondere an den Motorringen, Rillen und Schaftpartien.

20

Darüber hinaus wurde bei Dieselmotoren, die bei niedriger Geschwindigkeit und hohem Drehmoment wie bei längerem Leerlauf und unter stop-and-go-Bedingungen betrieben werden, eine beträchtliche und unerwünschte Verdickung des Schmiermittels beobachtet. Im Stand der Technik wurde vorgeschlagen, daß das unerwünschte Verdicken des Öls durch hohe Anteile an unlöslichen Bestandteilen (Ruß) verursacht wird.

25

Eine Klasse von Verbindungen, die für die Verwendung in Schmierölen, insbesondere Dieselloen, vorgeschlagen wurde, sind die normalen und überbasifizierten geschwefelten Calciumalkylphenolate, so wie sie in den US-PSen 3,474,035, 3,528,917 und 3,706,632 beschrieben sind. Diese Materialien wirken als Detergenzien und Dispersants, und es wird auch berichtet, daß sie antioxidative und antiverdickende Eigenschaften aufweisen. Ein anderes multifunktionelles Additiv für Schmieröle mit antioxidativen, antiverdickenden, Antikorrosions- und reinigenden Eigenschaften ist in der US-PS 3,897,352 beschrieben. Das in dieser Patentschrift beschriebene Additiv umfaßt ein geschwefeltes nitriertes Gruppe II-Metallalkylphenolat.

35

Erfindungsgemäß wird die Verwendung einer Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend

- (A) mindestens eine Carboxylderivat-Zusammensetzung, hergestellt durch Umsetzen von mindestens einem substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit mindestens einer Aminoverbindung, enthaltend mindestens eine -NH-Gruppe, wobei das Acylierungsmittel aus Substituentengruppen und Bernsteinsäuregruppen besteht, wobei die Substituentengruppen von Polyalken abgeleitet sind, das durch einen Mn-Wert von mindestens 1200 und ein Mw/Mn-Verhältnis von mindestens 1,5 gekennzeichnet ist, und wobei die Acylierungsmittel durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet sind, und
- 10 (B) 0,5 bis 10 Gew.-% von mindestens einem basischen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung mit einem Metallverhältnis von mindestens 2, mit der Maßgabe, daß das Carboxylderivat von Komponente (A) zwischen 0,5 und 1,5 TBN (Gesamtbasenzahl) zu der Zusammensetzung beiträgt, und mit der weiteren Maßgabe, daß das basische Alkali- oder Erdalkalimetallsalz oder die -salze von Komponente
- 15 (B) eine Menge von Magnesiumsalz oder -salzen einschließt/einschließen, so daß das Magnesiumsalz oder die -salze nicht mehr als 30% der TBN der Zusammensetzung einbringt/einbringen, um die Rußverdickung in einem Dieselschmiermittel mit einer TBN von 6 bis 15 zu kontrollieren.
- 20 Wie nachstehend ausführlicher beschrieben werden wird, betrifft die vorliegende Erfindung ein Dieselschmiermittel, enthaltend bestimmte spezifizierte Typen von Carboxylderivat-Zusammensetzungen wie Dispersants und bestimmte basische Alkali- und Erdalkalimetallsalze, die als Detergenzien wirken. Diese Kombination eines speziellen Dispersants und Detergens ist wirksam, um unerwünschte Viskositätserhöhungen von Dieselschmiermitteln
- 25 auf ein Mindestmaß zu beschränken, wenn sie in Dieselmotoren verwendet werden.

Schmierölformulierungen, enthaltend öllösliche Carbonsäurederivate, und insbesondere solche, die durch Umsetzen einer Carbonsäure mit einer Aminoverbindung erhalten werden, wurden z.B. schon in den US-PSen 3,018,250, 3,024,195, 3,172,892, 3,216,936, 3,219,666

30 und 3,272,746 beschrieben. Viele der vorstehend bezeichneten Patentschriften beschreiben auch die Verwendung solcher Carbonsäurederivate in Schmierölen in Kombination mit Asche-enthaltenden Detergenzien einschließlich basischer Metallsalze von sauren organischen Materialien wie Sulfonsäuren, Carbonsäuren, usw.

- 35 Der spezielle Typ der Carbonsäurederivat-Zusammensetzung, der im erfindungsgemäßen Dieselschmiermittel verwendet wird, ist allgemein in der US-PS 4,234,435 beschrieben.

Diese Patentschrift beschreibt auch Schmiermittelzusammensetzungen, enthaltend die Carbonsäurederivat-Zusammensetzungen in Kombination mit anderen Zusätzen wie Fließvermögen-Modifizierer, Hilfsdetergenzien und Dispersants vom Asche-erzeugenden oder aschefreien Typ, Oxidationsinhibitoren, usw. Eine Schmiermittelzusammensetzung, enthaltend das Carbonsäurederivat, ein basisches Calciumsulfonat und andere herkömmliche Additive, ist in der US-PS 4,234,435 in Spalte 52, Zeilen 1-8 beschrieben.

Die zweite entscheidende Komponente der erfindungsgemäßen Dieselschmiermittel ist mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung mit einem Metallverhältnis von mindestens 2. Solche Zusammensetzungen werden im allgemeinen in der Fachwelt als metallische oder Asche-Detergenzien bezeichnet, und die Verwendung von solchen Detergenzien in Schmierölzusammensetzungen wurde in vielen bekannten Patentschriften vorgeschlagen. Zum Beispiel beschreibt die kanadische Patentschrift 1,055,700 die Verwendung von basischen Alkalisulfonat-Dispersionen in Kurbelgehäuse-Schmiermitteln für sowohl Fremdzündungs- als auch Selbstzündungsmotoren mit innerer Verbrennung. Die kanadische Patentschrift schlägt vor, daß die basischen Alkalisulfonat-Dispersionen allein verwendet werden können oder in Kombination mit anderen bekannten Schmiermitteladditiven wie aschefreien Dispersants einschließlich Ester oder Amide von Kohlenwasserstoff-substituierten Bernsteinsäuren. Andere relevante Dokumente sind WO 87/01722, betreffend Dieselschmiermittel und Verfahren sowie WO 89/11519, betreffend Schmierölzusammensetzungen.

Sogar obwohl Detergenzien und Dispersionsants sowohl vom Asche-enthaltenden als auch aschefreien Typ schon in Dieselschmiermitteln verwendet wurden, zeigten viele dieser Schmiermittel immer noch unerwünschtes Verdicken, insbesondere beim Betrieb bei niedriger Geschwindigkeit und hohem Drehmoment, wenn nicht recht hohe Mengen der Detergenzien und Dispersants in den Dieselschmiermitteln enthalten waren. Die Verwendung von großen Mengen an Detergenzien und Dispersants ist im allgemeinen aufgrund der erhöhten Kosten unerwünscht.

Um Dieselschmiermittel für große Belastungen geeignet zu sein, muß ein Schmiermittel die Leistungsanforderungen in Standardtests erfüllen. Drei solcher Tests sind der Caterpillar 1-G2-Test, eine Einzylinder-Hochtemperatur-Ablagerungsmessung, der CLR L-38-Test, der den Schutz von Kupfer-/Bleilagern anzeigt und der Mack T-7-Test. Eine zufriedenstellende Leistung in den ersten beiden Tests ist für eine API CD-Qualitätsbewertung notwendig. Allerdings mißt keiner dieser beiden Tests die Fähigkeit des Schmiermittels, den Viskosi-

tätsanstieg zu kontrollieren. Der Mack T-7-Test ist zur Beurteilung dieser Fähigkeit entworfen. Wie nachstehend ausführlicher dargelegt werden wird, wird der Mack T-7-Test mit einem großen Dieselmotor durchgeführt, der mit niedriger Geschwindigkeit und hohem Drehmoment betrieben wird. Dieser Test simuliert die Bedingungen, die vorherrschen, wenn ein großer Diesel-LKW gerade anfährt und der Motor einer großen Belastung unterliegt. Das Testöl wird in den Motor eingebracht, und der Motor wird 150 Stunden betrieben. Die Viskosität des Öls wird über die Zeit beobachtet und die Steigung der Viskositätsanstiegskurve wird berechnet. Ein Viskositätsanstieg von $0,04 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} / \text{Stunde}$ ($0,04 \text{ cSt/h}$) oder weniger über die letzten 50 Stunden wird als ein Niveau zum Bestehen des Tests angesehen. In der Industrie besteht ein fortdauerndes Interesse an Zusammensetzungen, die Dieselschmiermitteln zugesetzt werden können, um einen unerwünschten Viskositätsanstieg des Schmiermittels bei der Verwendung in Dieselmotoren auf ein Mindestmaß zu beschränken, wenn nicht zu verhindern. Wenn diese Zusammensetzungen in Dieselschmiermitteln enthalten sind, können die Schmiermittel das Leistungsniveau des CLR L-38-, Caterpillar 1-G2- und Mack T-7-Tests erreichen, ohne wesentlich zu den Kosten des Dieselschmiermittels beizutragen.

Erfindungsgemäß wird ein Dieselschmiermittel bereitgestellt, das eine Hauptmenge eines Öls mit Schmierviskosität und eine geringere Menge einer Zusammensetzung umfaßt, die ausreicht, um einen unerwünschten Viskositätsanstieg des Schmiermittels beim Gebrauch in Dieselmotoren auf ein Mindestmaß zu beschränken, umfassend (A) mindestens eine Carboxylderivat-Zusammensetzung, hergestellt durch Umsetzen von mindestens einem substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit mindestens einer Aminoverbindung, enthaltend mindestens eine -NH-Gruppe, wobei das Acylierungsmittel aus Substituentengruppen und Bernsteinsäuregruppen besteht, wobei die Substituentengruppen von Polyalken abgeleitet sind, das durch einen Mn-Wert von mindestens 1200 und ein Mw/Mn-Verhältnis von mindestens 1,5 gekennzeichnet ist, und wobei die Acylierungsmittel durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet sind, und (B) mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung mit einem Metallverhältnis von mindestens etwa 2.

Das Schmiermittel weist eine TBN im Bereich von 6 bis 15 auf, wobei das Bernsteinsäurederivat 0,5 bis 1,5 TBN zu der Zusammensetzung beiträgt. Die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze (Detergenzien) sollten der Zusammensetzung den Rest der TBN verleihen. Die TBN wird gemäß ASTM D2896 bestimmt.

Überraschenderweise weisen die Detergenzien mit gleichem TBN-Beitrag nicht dieselben Wirkungen auf. Das Gegenion des organischen Detergens hat einen starken Einfluß auf die Leistung des Detergens. Die Auswahl des basischen Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes (B), das in den erfindungsgemäßen Dieselschmiermitteln enthalten ist, sollte sorgfältig durchgeführt werden. Die am besten geeigneten Salze sind Natrium-, Kalium- und Bariumsalze. Allerdings sind die Bariumsalze aufgrund der potentiellen Toxizität nicht sehr erwünscht. Natrium- und Kaliumsalze verursachen möglicherweise Schwierigkeiten, da beim Einsatz von Dieselfahrzeugflotten das Öl oft analysiert wird, und Spuren von Natrium oder Kalium im Öl können als Zeichen eines Kühlwasserabflusses in das Öl interpretiert werden. Demgemäß ist das Calciumsalz das bevorzugte Salz. Obwohl dieses Salz in der vorliegenden Erfindung ein gutes Leistungsniveau bereitstellt, zeigt es eine geringere Leistung als die Natrium-, Kalium- oder Bariumsalze. Magnesiumsalze sind weniger wirkungsvoll als Calciumsalze. Magnesiumsalze sollten nicht mehr als 30% der gesamten TBN der Zusammensetzung beitragen. Die bevorzugte Säure ist eine Sulfonsäure.

Die vorliegende Erfindung betrifft Dieselmotorschmiermittel, die einen geringen Grad an Viskositätsanstieg bereitstellen. Obwohl der Mechanismus noch nicht vollständig verstanden ist, mit dem das Sumpföl in Dieselmotoren mit der Zeit an Viskosität zunimmt, erscheint es nicht wahrscheinlich, daß die kleinen Rußpartikel, die die Dieselmotoren erzeugen, an dem Prozeß beteiligt sind. Während des Betriebs erzeugt ein Dieselmotor Rußpartikel. Einige dieser Partikel treten über den Auspuff nach außen und erzeugen die bekannten schwarzen Rauchwolken, die das Kennzeichen von großen Diesel-LKWs sind. Dennoch werden einige der Rußpartikel in das Motorschmieröl verschleppt. Diese Rußpartikel im Öl werden als Ursache für den Viskositätsanstieg gesehen. Je länger der Motor läuft, desto mehr Ruß sammelt sich in dem Öl an. Möglicherweise gibt es einen Zusammenhang zwischen der Rußmenge im Öl und dem Grad der beobachteten Verdickung. Wie auch immer der Mechanismus ablaufen mag, wird häufig beobachtet, daß das Öl in einem Dieselmotor dicker wird, während der Motor betrieben wird. Dieser Effekt wird durch das Vergleichsbeispiel 1 veranschaulicht, worin ein normales Öl mit durchschnittlichem Anteil an Detergenzien dem Mack T-7-Test unterworfen wird. Die Steigung des Viskositätsanstiegs beträgt $16 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} / \text{Stunde}$ (0,16 cSt/h).

Dispersants können die Kontrolle des Viskositätsanstiegs unterstützen. Wie aber aus dem Vergleichsbeispiel 1 ersichtlich ist, reicht dieser Anteil an Dispersants allein nicht aus. Detergenzien können auch die Kontrolle des Viskositätsanstiegs unterstützen, obwohl wieder aus

dem Vergleichsbeispiel 1 ersichtlich ist, daß dieser Anteil an Detergenzien nicht ausreicht, um das Ziel zu erreichen. Die in den überbasifizierten Detergenzien vorhandene Alkalinität scheint die Kontrolle des Viskositätsanstiegs zu unterstützen. Allerdings sind die Detergenzien nicht gleich in ihrer Fähigkeit, den Viskositätsanstieg zu kontrollieren. Das Vergleichsbeispiel 2 zeigt den Effekt des Zusatzes von Detergenzien zu einer Standardölformulierung. In jedem Fall wird dieselbe Menge an Detergens zugegeben, ausgedrückt als Gesamtbasenzahl (TBN). Detergenzien mit unterschiedlichen Metallionen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Es wurde gefunden, daß Kalium, Natrium und Barium die besten Ergebnisse erzielen. Die mit Calcium-Detergenzien erzielten Ergebnisse sind gut, wenn auch nicht so gut wie die mit Natrium- oder Kalium-Detergenzien erhaltenen. Magnesium-Detergenzien sind weniger wirksam, obwohl sich auch verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Dieselschmiermittel umfassen eine Hauptmenge eines Öls mit Schmierviskosität und eine geringere Menge einer Zusammensetzung, die ausreicht, um einen unerwünschten Viskositätsanstieg des Schmiermittels beim Gebrauch in Dieselmotoren auf ein Mindestmaß zu beschränken, umfassend eine Kombination (A) eines aschefreien Dispersants, das mindestens eine Carboxylderivat-Zusammensetzung umfaßt, wie nachstehend ausführlicher definiert, (B) ein überbasifiziertes Metall-enthaltendes Detergens, das mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung umfaßt. Die Zusammensetzung sollte eine TBN im Bereich von 6 bis 15 aufweisen, wobei das Bernsteinsäurederivat 0,5 bis 1,5 TBN zu der Zusammensetzung beiträgt. Die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze (Detergenzien) sollten der Zusammensetzung den Rest der TBN verleihen. Die TBN wird gemäß ASTM D2896 bestimmt. Magnesium sollte mit nicht mehr als etwa 30% der gesamten TBN zu der Zusammensetzung beitragen.

Das Öl mit Schmierviskosität, das in der Herstellung der erfindungsgemäßen Dieselschmiermittel verwendet wird, kann auf natürlichen Ölen, synthetischen Ölen oder Gemischen davon basieren.

Natürliche Öle schließen tierische Öle und pflanzliche Öle (z.B. Rizinusöl, Specköl) sowie mineralische Schmieröle wie flüssige Petroleumöle und mit Lösungsmittel oder Säure behandelte mineralische Schmieröle der paraffinischen, naphthenischen oder gemischt paraffinisch-naphthenischen Art ein. Öle mit Schmierviskosität, die von Kohle oder Schiefer abgeleitet sind, sind auch geeignet. Synthetische Schmieröle beinhalten Kohlenwasserstofföle und Öle von Halogen-substituierten Kohlenwasserstoffen wie polymerisierte und copolymerisierte Olefine (z.B. Polybutylene, Polypropylene, Propylen-Isobutylen-Copolymere, chlorierte Polybutylene, usw.); Poly(1-hexene), Poly(1-octene), Poly(1-decene), usw. und Gemi-

sche davon; Alkylbenzole (z.B. Dodecylbenzole, Tetradecylbenzole, Dinonylbenzole, Di-(2-ethylhexyl)-benzole, usw.); Polyphenyle (z.B. Biphenyle, Terphenyle, alkylierte Polyphenyle, usw.); alkylierte Diphenylether und alkylierte Diphenylsulfide und deren Derivate, Analoga und Homologe davon und dergleichen.

5

Alkylenoxidpolymere und Copolymere sowie deren Derivate, wobei die endständigen Hydroxylgruppen durch Veresterung, Veretherung, usw. modifiziert wurden, stellen eine andere Klasse von bekannten synthetischen Schmierölen dar, die verwendet werden kann. Als Beispiel dafür dienen die Öle, die durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Propylenoxid hergestellt werden, die Alkyl- und Arylether dieser Polyoxyalkylenpolymere (z.B. Methylpolyisopropylenglykoether mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1000, Diphenylether von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, Diethylether von Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1500, usw.) oder deren Mono- und Polycarbonsäureester, z.B. die Essigsäureester, gemischte C₃-C₈-Fettsäureester oder die C₁₃-Oxosäurediester von Tetraethylenglykol.

15

Eine andere geeignete Klasse von synthetischen Schmierölen, die verwendet werden kann, umfaßt die Ester aus Dicarbonsäuren (z.B. Phthalsäure, Bernsteinsäure, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren, Maleinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Linolsäure-Dimer, Malonsäure, Alkylmalonsäuren, Alkenylmalonsäuren, usw.) und einer Vielzahl von Alkoholen (z.B. Butylalkohol, Hexylalkohol, Dodecylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykol, Diethylenglykolmonoether, Propylenglykol, usw.). Spezielle Beispiele dieser Ester schließen Dibutyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-sebacat, Di-n-hexylfumarat, Dioctylsebacat, Diisooctylazelat, Diisodecylazelat, Dioctylphthalat, Didecylphthalat, Dieicosylsebacat, den 2-Ethylhexyldiester des Linolsäure-Dimers, den komplexen Ester, der durch Umsetzen eines Mols von Sebacinsäure mit 2 Mol von Tetraethylenglykol und 2 Mol von 2-Ethylhexansäure gebildet wird, und ähnlichem, ein.

20

25

Als synthetische Öle verwendbare Ester schließen auch diejenigen ein, die aus C₅-C₁₂-Monocarbonsäuren und Polyolen sowie Polyolethern wie Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, usw. hergestellt werden.

30

Öle auf Siliciumbasis wie die Polyalkyl-, Polyaryl-, Polyalkoxy- oder Polyaryloxy-Siloxanöle und Silikatöle umfassen eine andere geeignete Klasse von synthetischen Schmiermitteln (z.B. Tetraethylsilikat, Tetraisopropylsilikat, Tetra-(2-ethylhexyl)-silikat, Tetra-(4-methylhexyl)-silikat, Tetra-(p-tert.-butylphenyl)-silikat, Hexyl-(4-methyl-2-pentoxy)-disiloxan,

35

Poly(methyl)-siloxane, Poly(methylphenyl)-siloxane, usw.). Andere synthetische Schmieröle schließen flüssige Ester von Phosphor-enthaltenden Säuren (z.B. Trikresylphosphat, Trioctylphosphat, Diethylester von Decanphosphonsäure, usw.), polymere Tetrahydrofurane und ähnliche ein.

5

Unraffinierte, raffinierte und reraffinierte natürliche oder synthetische (sowie Gemische von zwei oder mehreren davon) Öle des vorstehend beschriebenen Typs können in den erfindungsgemäßen Konzentraten verwendet werden. Unraffinierte Öle sind solche, die direkt aus einer natürlichen oder synthetischen Quelle ohne eine weitere Reinigungsbehandlung erhalten werden. Ein unraffiniertes Öl wäre beispielsweise ein Schieferöl, das direkt aus Retortenverfahren erhalten wurde, ein Petroleumöl, das direkt aus der ersten Destillation erhalten wurde, oder ein Esteröl, das direkt aus einem Veresterungsverfahren und ohne weitere Behandlung erhalten wurde. Raffinierte Öle sind den unraffinierten Ölen ähnlich, außer daß sie in einem oder mehreren Reinigungsschritten weiter behandelt wurden, um eine oder mehrere Eigenschaften zu verbessern. Viele solcher Reinigungstechniken sind bekannt, wie z.B. Lösungsmittlextraktion, Sekundärdestillation, Säure- oder Basenextraktion, Filtration, Perkolation, usw. Reraffinierte Öle werden durch Verfahren erhalten, die jenen ähnlich sind, um raffinierte Öle zu gewinnen, angewendet auf raffinierte Öle, die bereits in Gebrauch waren. Solche reraffinierten Öle sind auch bekannt als rückgewonnene oder wieder aufbereitete Öle und sind oft zusätzlich mit Verfahren zur Entfernung verbrauchter Additive und Öl-Abbauprodukte behandelt.

10
15
20

Die Komponente (A), die in den erfindungsgemäßen Dieselschmiermitteln verwendet wird, ist mindestens eine Carboxyderivat-Zusammensetzung, hergestellt durch Umsetzen von mindestens einem substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit mindestens einer Aminoverbindung, die mindestens eine -NH-Gruppe enthält, wobei das Acylierungsmittel aus Substituentengruppen und Bernsteinsäuregruppen besteht, wobei die Substituentengruppen von Polyalken abgeleitet sind, das durch einen Mn-Wert von mindestens 1200 und ein Mw/Mn-Verhältnis von mindestens 1,5 gekennzeichnet ist, und wobei die Acylierungsmittel durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet sind.

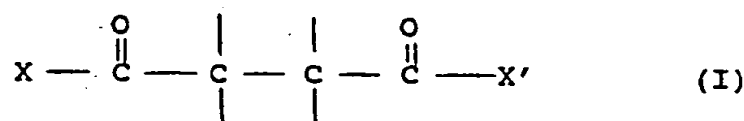
25
30

Das zur Herstellung des Carboxyderivats verwendete substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel kann durch das Vorliegen von zwei Gruppen oder Resten in seiner Struktur gekennzeichnet werden. Die erste Gruppe oder der erste Rest wird nachstehend der Einfachheit halber als die "Substituentengruppe(n)" bezeichnet und leitet sich von einem Polyalk-

35

ken ab. Das Polyalken, von dem sich die Substituentengruppen ableiten, ist durch einen Mn-Wert (Zahlenmittel des Molekulargewichts) von mindestens 1200 und allgemeiner von 1500 bis 5000, und einen Mw/Mn-Wert von mindestens 1,5 und allgemeiner von 1,5 bis 6 gekennzeichnet. Die Abkürzung Mw bezeichnet das Gewichtsmittel des Molekulargewichts. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polybutene kann mittels bekannter Verfahren wie mit Dampfphasenosmometrie (VPO), Membranosmometrie und Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden. Diese Verfahren sind bekannt und brauchen hier nicht beschrieben werden.

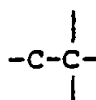
- 10 Die zweite Gruppe oder der zweite Rest wird hier als die "Bernsteinsäuregruppe(n)" bezeichnet. Die Bernsteinsäuregruppen haben die allgemeinen Formel



- 15 in der die Reste X und X' gleich oder voneinander verschieden sind, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste X und X' so beschaffen ist, daß das substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel als Carbonsäure-Acylierungsmittel wirken kann. Das heißt, mindestens einer der Reste X und X' muß so beschaffen sein, daß das substituierte Acylierungsmittel Amide oder Aminsalze bilden kann, und ansonsten als herkömmliches Carbonsäure-Acylierungsmittel wirken kann. Umesterungs- und Umamidierungsreaktionen werden für die Zwecke dieser Erfindung als herkömmliche Acylierungsreaktionen angesehen.

- 25 Folglich sind die Reste X und/oder X' gewöhnlich -OH-, -O-Hydrocarbyl-, -O-M⁺-Gruppen, wobei M⁺ ein Äquivalent eines Metall-, Ammonium- oder Aminkations darstellt, -NH₂, -Cl, -Br, wobei die Reste X und X' zusammen die Gruppe -O- sein können, um das Anhydrid zu bilden. Die spezielle Identität der Reste X oder X', die von einer der vorstehenden verschieden ist, ist nicht kritisch, solange ihr Vorliegen die übrigen Reste nicht von dem Eingehen von Acylierungsreaktionen abhält. Bevorzugt sind allerdings die Reste X und X' so beschaffen, daß beide Carboxylfunktionen der Bernsteinsäuregruppe (d.h. -C(O)X und -C(O)X') Acylierungsreaktionen eingehen können.

Eine der freien Valenzen in der Gruppe



der Formel I bildet eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit einem Kohlenstoffatom in der Substituentengruppe. Während andere solche freien Valenzen durch eine ähnliche Bindung mit denselben oder unterschiedlichen Substituentengruppen abgesättigt werden können, sind gewöhnlich alle außer der einen solchen Valenz mit Wasserstoffatomen abgesättigt.

5

Die substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel sind durch das Vorliegen von 1,3 Bernsteinsäuregruppen (d.h. Gruppen gemäß der Formel I) pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet. Für die Zwecke dieser Erfindung wird die Zahl des Äquivalentgewichts der Substituentengruppen als die Zahl entsprechend dem Quotienten, der durch Teilen des Gesamtgewichts der Substituentengruppen, die in den substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmitteln vorhanden sind, durch den Mn-Wert des Polyalkens, von dem der Substituent abgeleitet ist, betrachtet. Wenn daher ein substituiertes Bernsteinsäure-Acylierungsmittel durch ein Gesamtgewicht der Substituentengruppe von 40.000 gekennzeichnet ist und der Mn-Wert für das Polyalken, aus dem die Substituentengruppe abgeleitet sind, 2000 beträgt, dann ist das substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel gekennzeichnet durch einen Gesamtwert von 20 ($40.000/2000=20$) Äquivalentgewichten der Substituentengruppen. Daher muß dieses spezielle Bernsteinsäure-Acylierungsmittel auch durch das Vorliegen von mindestens 26 Bernsteinsäuregruppen in seiner Struktur gekennzeichnet sein, um eines der Erfordernisse der neuen erfindungsgemäßen Bernsteinsäure-Acylierungsmittel zu erfüllen.

20

Ein anderes Erfordernis für die erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel ist, daß die Substituentengruppen von einem Polyalken abgeleitet sein müssen, das durch einen Mw/Mn-Wert von mindestens 1,5 gekennzeichnet ist.

25

Polyalkene mit den vorstehend diskutierten Mn- und Mw-Werten sind bekannt und können mit herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Einige solcher Polyalkene, insbesondere Polybutene, sind käuflich.

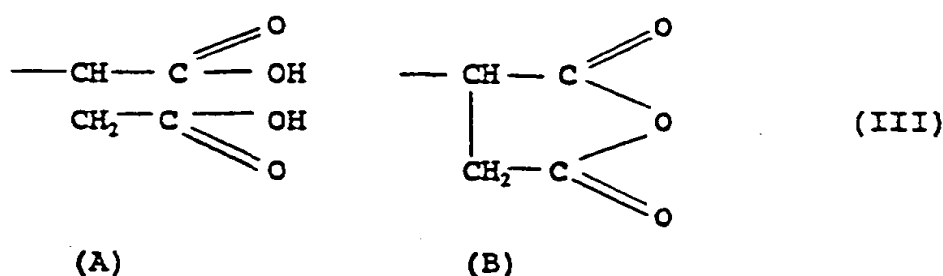
30

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Bernsteinsäuregruppen gewöhnlich der allgemeinen Formel II



35

in der die Reste R und R' unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -OH, -Cl, -O-Niederalkyl, und wenn R und R' zusammengekommen werden, sind sie die Gruppe -O-. Im letzteren Fall ist die Bernsteinsäuregruppe eine Bernsteinsäureanhydridgruppe. Nicht alle Bernsteinsäuregruppen in einem speziellen Bernsteinsäure-Acylierungsmittel müssen identisch sein, aber sie können identisch sein. Vorzugsweise entsprechen die Bernsteinsäuregruppen den allgemeinen Formeln III



sowie Gemischen aus (III(A)) und (III(B)). Die Bereitstellung von substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmitteln, wobei die Bernsteinsäuregruppen gleich oder voneinander verschieden sind, kann vom Fachmann durchgeführt werden und kann durch herkömmliche Verfahren wie durch Behandeln der substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel selbst (z.B. Hydrolyse des Anhydrids zur freien Säure oder Umwandlung der freien Säure in ein Säurechlorid mit Thionylchlorid) und/oder Auswählen der geeigneten Malein- oder Fumarsäure-Reaktanten erreicht werden.

Wie vorstehend angemerkt, beträgt die minimale Anzahl von Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppe 1,3. Die maximale Zahl wird im allgemeinen den Wert 6 nicht übersteigen. Das Minimum wird bevorzugt 1,4, gewöhnlich 1,4 bis 6 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppe betragen. Ein auf diesem Minimum basierender Bereich ist mindestens 1,5 bis 3,5 und allgemeiner 1,5 bis 2,5 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen.

Aus dem Vorstehenden wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel durch das Symbol $R_1(R_2)_y$ dargestellt werden können, worin R_1 ein Äquivalentgewicht der Substituentengruppe darstellt, R_2 eine Bernsteinsäuregruppe gemäß der Formel (I), (II) oder (III), wie vorstehend erläutert dargestellt, und y eine Zahl gleich oder größer als 1,3 ist. Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung könnten auf ähnliche Weise dargestellt werden, z.B. dadurch, daß R_1 und R_2 besonders bevorzugte Sub-

stituentengruppen bzw. Bernsteingruppen darstellen, wie es hier an anderer Stelle erläutert wird, und dadurch, daß der Wert von y wie vorstehend erläutert variiert wird.

Zusätzlich zu den bevorzugten substituierten Bernsteinsäuregruppen, wobei die Bevorzugung von der Anzahl und Art der Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen abhängt, basieren noch weitere Bevorzugungen auf der Art und Kennzeichnung der Polyalkene, von denen die Substituentengruppen abgeleitet sind.

In Bezug z.B. auf den Wert von M_n ist ein Minimum von 1200 und ein Maximum von 5000 sowie ein M_n -Wert im Bereich von 1300 oder 1500 bis 5000 auch bevorzugt. Ein besonders bevorzugter M_n -Wert liegt im Bereich von 1500 bis 2800. Der am meisten bevorzugte Bereich von M_n -Werten ist 1500 bis 2400. Mit Polybutenen ist ein besonders bevorzugter Minimalwert für M_n der Wert 1700 und ein besonders bevorzugter Bereich der M_n -Werte ist 1700 bis 2400.

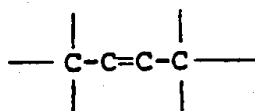
Auch bezüglich des Verhältnisses M_w/M_n gibt es einige bevorzugte Werte. Ein minimaler M_w/M_n -Wert von 1,8 ist bevorzugt, wobei ein Wertebereich von 1,8 bis 3,6 ebenfalls bevorzugt ist. Ein besonders bevorzugter Minimalwert von M_w/M_n ist 2,0, wobei ein Wertebereich von 2,0 bis 3,4 ebenfalls bevorzugt ist. Ein besonders bevorzugter Minimalwert von M_w/M_n ist 2,5, wobei ein Wertebereich von 2,5 bis 3,2 ebenfalls besonders bevorzugt ist.

Bevor die Polyalkene, von denen die Substituentengruppen abgeleitet sind, weiter beschrieben werden, sollte betont werden, daß diese bevorzugten Kennzeichen der Bernsteinsäure-Acylierungsmittel als sowohl unabhängig als auch abhängig verstanden werden sollen. Sie sollen unabhängig sein in dem Sinn, daß z.B. ein bevorzugtes Minimum von 1,4 oder 1,5 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen nicht an einen besonders bevorzugten Wert von M_n oder M_w/M_n gebunden ist. Sie sollen abhängig sein in dem Sinn, daß z.B., wenn ein bevorzugtes Minimum von 1,4 oder 1,5 Bernsteinsäuregruppen mit besonders bevorzugten Werten von M_n und/oder M_w/M_n kombiniert wird, die Kombination der Bevorzugungen tatsächlich noch weitere besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschreibt. Daher sind die verschiedenen Parameter als alleinstehend gedacht bezüglich der speziellen Parameter, die diskutiert werden, aber sie können auch mit anderen Parametern kombiniert werden, um weitere Bevorzugungen zu bestimmen. Dasselbe Konzept soll in der gesamten Beschreibung bezüglich der Definition von bevorzugten Werten, Bereichen, Verhältnissen, Reaktanten und ähnlichem angewendet werden, falls nicht eine gegensätzliche Absicht klar gezeigt oder offensichtlich ist.

Die Polyalkene, von denen sich die Substituentengruppen ableiten, sind Homopolymere und Copolymere von polymerisierbaren Olefinmonomeren mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, gewöhnlich mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die Copolymere sind solche, in denen zwei oder
 5 mehr Olefinmonomere gemäß bekannter herkömmlicher Verfahren copolymerisiert werden, um Polyalkene mit Einheiten in ihrer Struktur auszubilden, die sich von jedem der zwei oder mehr Olefinmonomere ableiten. Daher wird der Begriff "Copolymer(e)" so verwendet, daß er Copolymere, Terpolymere, Tetrapolymere und ähnliches einschließt. Für den durchschnittlichen Fachmann ist klar, daß die Polyalkene, von denen sich die Substituentengruppen
 10 ableiten, herkömmlich häufig als "Polyolefin(e)" bezeichnet werden.

Die Olefinmonomere, von denen sich die Polyalkene ableiten, sind polymerisierbare Olefinmonomere, die durch das Vorliegen von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Rest(en) (d.h. $>C=CH_2<$) gekennzeichnet sind, d.h. sie sind monoolefinische Monomere wie
 15 Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten und 1-Octen oder polyolefinische Monomere (gewöhnlich diolefinische Monomere) wie 1,3-Butadien und Isopren.

Diese Olefinmonomere sind gewöhnlich polymerisierbare endständige Olefine, d.h. Olefine, die durch das Vorliegen der Gruppe $>C=CH_2$ in ihrer Struktur gekennzeichnet sind. Es können aber auch polymerisierbare interne Olefinmonomere (manchmal in der Literatur als
 20 mediale Olefine bezeichnet), charakterisiert durch das Vorliegen der Gruppe



25

in ihrer Struktur verwendet werden, um die Polyalkene auszubilden. Wenn interne Olefinmonomere verwendet werden, werden sie gewöhnlich mit endständigen Olefinen verwendet, um Polyalkene herzustellen, die Copolymere sind. Für die Zwecke dieser Erfindung wird ein spezielles polymerisierbares Olefinmonomer, das sowohl als endständiges als auch als
 30 internes Olefin klassifiziert werden kann, als endständiges Olefin betrachtet. Somit wird 1,3-Pentadien (d.h. Piperylen) für die Zwecke dieser Erfindung als endständiges Olefin betrachtet.

Während die Polyalkene, von denen die Substituentengruppen der Bernsteinsäure-Acylierungsmittel abgeleitet sind, im allgemeinen Kohlenwasserstoffgruppen sowie niedere
 35 Alkoxy-, niedere Alkylmercapto-, Hydroxy-, Mercapto-, Oxo-, wie Keto- und Aldehydgruppen,

Nitro-, Halogen-, Cyano-, Carboalkoxy- (wobei Alkoxy gewöhnlich ein niederer Alkoxyrest ist), Alkanoyloxygruppen und ähnliche Gruppen sind, mit der Maßgabe, daß die Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten die Bildung der erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel nicht wesentlich stören. Wenn sie vorhanden sind, werden solche Nicht-Kohlenwasserstoffgruppen gewöhnlich nicht mehr als etwa 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der Polyalkene beitragen. Da das Polyalken solche Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten enthalten kann, ist es offensichtlich, daß die Olefinmonomere, aus denen die Polyalkene hergestellt werden, auch solche Substituenten enthalten können. Gewöhnlich aber werden die Olefinmonomere und die Polyalkene aus Gründen der praktischen Durchführbarkeit und aus Kostengründen keine Nicht-Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, mit der Ausnahme von Chlorgruppen, die gewöhnlich die Bildung des erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels erleichtern. (Wenn der Begriff "nieder" hier in Verbindung mit einer chemischen Gruppe wie in "niederer Alkylrest" oder "niederer Alkoxyrest" verwendet wird, soll er Gruppen mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen beschreiben.)

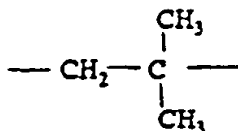
Obwohl die Polyalkene aromatische Gruppen (insbesondere Phenylgruppen und niedere Alkyl- und/oder niedere Alkoxy-substituierte Phenylgruppen wie p-(t-Butyl)-phenyl) und cycloaliphatische Gruppen einschließen können, wie sie aus polymerisierbaren cyclischen Olefinen oder cycloaliphatischen substituierten-polymerisierbaren acyclischen Olefinen erhalten werden würden, werden die Polyalkene gewöhnlich frei von solchen Gruppen sein. Dennoch sind Polyalkene, die von Copolymeren aus sowohl 1,3-Dienen und Styrolen wie 1,3-Butadien und Styrol oder p-(t-Butyl)-styrol abgeleitet sind, Ausnahmen von dieser Verallgemeinerung. Wieder können aufgrund des Vorliegens von aromatischen und cycloaliphatischen Gruppen die Olefinmonomere, aus denen die Polyalkene hergestellt werden, aromatische und cycloaliphatische Gruppen enthalten.

Aus der vorstehenden Beschreibung in Bezug auf das Polyalken ist klar, daß es eine allgemeine Bevorzugung von aliphatischen, Kohlenwasserstoff-Polyalkenen ohne aromatische und cycloaliphatische Gruppen (andere als die Dien-Styrol-Copolymer-Ausnahme, die schon beschrieben wurde) gibt. Innerhalb dieser allgemeinen Bevorzugung gibt es eine weitere Bevorzugung von Polyalkenen, die sich aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren von endständigen Kohlenwasserstoff-Olefinen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Diese weitere Bevorzugung ist durch die Maßgabe eingeschränkt, daß, während Copolymere von endständigen Olefinen gewöhnlich bevorzugt sind, Copolymere ebenfalls innerhalb einer bevorzugten Gruppe sind, die gegebenenfalls bis zu 40% Polymereinheiten enthalten, die von internen Olefinen mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind. Besonders

bevorzugte Polyalkene sind solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren von endständigen Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Allerdings sind andere bevorzugte Polyalkene die letztgenannten besonders bevorzugten Polyalkene, die gegebenenfalls bis zu 25% von Polymereinheiten enthalten, die von internen Olefinen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

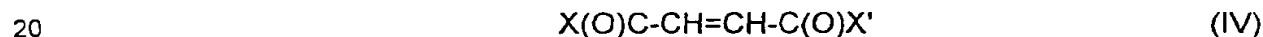
Spezielle Beispiele von endständigen und internen Olefinmonomeren, die verwendet werden können, um die Polyalkene gemäß herkömmlicher bekannter Polymerisationstechniken herzustellen, enthalten Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 2-Penten, Propylentetramer, Diisobutylen, Isobutylen-trimer, 1,2-Butadien, 1,3-Butadien, 1,2-Pentadien, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, Isopren, 1,5-Hexadien, 2-Chlor-1,3-butadien, 2-Methyl-1-hepten, 3-Cyclohexyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten, Styrol, 2,4-Dichlorstyrol, Divinylbenzol, Vinylacetat, Allylalkohol, 1-Methylvinylacetat, Acrylnitril, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylvinylether und Methylvinylketon. Von diesen sind die polymerisierbaren Kohlenwasserstoff-Monomere bevorzugt und von diesen Kohlenwasserstoff-Monomeren sind die endständigen Olefinmonomere besonders bevorzugt.

Spezielle Beispiele von Polyalkenen sind Polypropylene, Polybutene, Ethylen-Propylen-Copolymere, Styrol-Isobuten-Copolymere, Isobuten-1,3-butadien-Copolymere, Propen-Isopren-Copolymere, Isobuten-Chloropren-Copolymere, Isobuten-(p-methyl)-styrol-Copolymere, Copolymere von 1-Hexen mit 1,3-Hexadien, Copolymere von 1-Octen mit 1-Hexen, Copolymere von 1-Hepten mit 1-Penten, Copolymere von 3-Methyl-1-buten mit 1-Octen, Copolymere von 3,3-Dimethyl-1-penten mit 1-Hexen, und Terpolymere von Isobuten, Styrol und Piperiden. Speziellere Beispiele von solchen Copolymeren sind ein Copolymer von 95 Gew.-% Isobuten mit 5 Gew.-% Styrol, ein Terpolymer von 98% Isobuten mit 1% Piperiden und 1% Chloropren, ein Terpolymer aus 95% Isobuten mit 2% 1-Buten und 3% 1-Hexen, ein Terpolymer von 60% Isobuten mit 20% 1-Penten und 20% 1-Octen, ein Copolymer von 80% 1-Hexen und 20% 1-Hepten, ein Terpolymer von 90% Isobuten mit 2% Cyclohexen und 8% Propylen und ein Copolymer von 80% Ethylen und 20% Propylen. Eine bevorzugte Quelle von Polyalkenen sind die Poly(isobutene), die durch Polymerisation eines C₄-Raffineriestroms mit einem Butengehalt von 35 bis 75 Gew.-% und einem Isobutengehalt von 30 bis 60 Gew.-% in Gegenwart eines Lewis-Säurekatalysators wie Aluminiumtrichlorid oder Bortrifluorid erhalten werden. Diese Polybutene enthalten hauptsächlich (mehr als 80% der gesamten Wiederholungseinheiten) Isobuten-Wiederholungseinheiten der Konfiguration

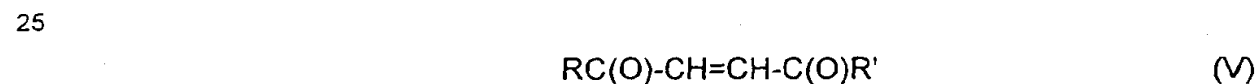


5 Offensichtlich können die oben beschriebenen Polyalkene, die die verschiedenen Kriterien für Mn und Mw/Mn erfüllen, durch einen Fachmann hergestellt werden und liegen nicht im Bereich der vorliegenden Erfindung. Bekannte Verfahren schließen eine Kontrolle der Polymerisationstemperaturen, eine Regulierung der Menge und der Art des Polymerisationsstarters und/oder Katalysators, die Verwendung von Kettenabbruchgruppen in dem Polymerisationsverfahren und ähnliches ein. Andere herkömmliche Verfahren wie das Abstreifen (einschließlich Vakuum-Abstreifen) eines sehr niedrig siedenden Anteils und/oder oxidatives oder mechanisches Abbauen eines Polyalkens mit hohem Molekulargewicht zur Herstellung von Polyalkenen mit niedrigerem Molekulargewicht können auch angewendet werden.

15 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel wird/werden eines oder mehrere der vorstehend beschriebenen Polyalkene mit einem oder mehreren sauren Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Malein- oder Fumarsäure-Reaktanten der allgemeinen Formel



in der die Reste X und X' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. Vorzugsweise werden die Malein- und Fumarsäure-Reaktanten eine oder mehrere Verbindungen gemäß der Formel



sein, in der die Reste R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Gewöhnlich werden die Malein- oder Fumarsäure-Reaktanten Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon sein. Die Maleinsäure-Reaktanten sind gewöhnlich gegenüber den Fumarsäure-Reaktanten bevorzugt, weil die ersteren leichter zugänglich sind und im allgemeinen leichter mit den Polyalkenen (oder deren Derivaten) umgesetzt werden können, um die erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel herzustellen. Die besonders bevorzugten Reaktanten sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Gemische davon. Aufgrund der Verfügbarkeit und der guten Reaktivität wird gewöhnlich Maleinsäureanhydrid verwendet werden.

Das oder mehrere Polyalken(e) und ein oder mehrere Malein- oder Fumarsäure-Reaktanten können nach einem bekannten Verfahren umgesetzt werden, um die erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel herzustellen. Grundsätzlich sind die Verfahren analog zu Verfahren, die verwendet werden, um die hochmolekularen Bernsteinsäureanhydride und andere dazu äquivalente analoge Bernsteinsäure-Acylierungsmittel herzustellen, jedoch werden die bekannten Polyalkene (oder Polyolefine) durch die speziellen vorstehend beschriebenen Polyalkene ersetzt, und die Menge an verwendetem Malein- oder Fumarsäure-Reaktanten muß so sein, daß mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppe in dem fertig hergestellten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel vorhanden sind.

Aus Gründen der Einfachheit und Kürze wird der Begriff "Maleinsäure-Reaktant" nachstehend oft verwendet werden. Wenn er verwendet wird, sollte er als Oberbegriff für saure Reaktanten, ausgewählt aus Malein- und Fumarsäure-Reaktanten gemäß der vorstehenden Formeln (IV) und (V) einschließlich eines Gemisches solcher Reaktanten verstanden werden.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel ist teilweise in der US-PS 3,219,666 beschrieben. Dieses Verfahren wird der Einfachheit halber als das "Zwei-Stufen-Verfahren" bezeichnet. Es beinhaltet zuerst eine Chlorierung des Polyalkens, bis durchschnittlich mindestens eine Chlorgruppe pro Molekulargewicht des Polyalkens vorhanden ist. (Für die Zwecke dieser Erfindung ist das Molekulargewicht des Polyalkens das dem Mn-Wert entsprechende Gewicht.) Die Chlorierung beinhaltet lediglich das In-Kontakt-Bringen des Polyalkens mit Chlorgas, bis die gewünschte Menge an Chlor in das chlorierte Polyalken einverleibt ist. Die Chlorierung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 75°C bis 125°C durchgeführt. Wenn in dem Chlorierverfahren ein Verdünnungsmittel verwendet wird, sollte es eines sein, das nicht selbst einer weiteren Chlorierung unterliegt. Beispiele für geeignete Verdünnungsmittel sind Poly- und perchlorierte und/oder fluorierte Alkane und Benzole.

Der zweite Schritt in dem Zwei-Stufen-Chlorierverfahren ist für die Zwecke dieser Erfindung die Umsetzung des chlorierten Polyalkens mit dem Maleinsäure-Reaktanten bei Temperaturen gewöhnlich im Bereich von 100°C bis 200°C. Das Molverhältnis an chloriertem Polyalken zum Maleinsäure-Reaktanten ist gewöhnlich 1:1. (Für die Zwecke dieser Erfindung ist ein Mol an chlorierten Polyalken das dem Mn-Wert des unchlorierten Polyalkens entsprechende

Gewicht an chloriertem Polyalken.) Es kann aber ein stöchiometrischer Überschuß an Maleinsäure-Reaktanten verwendet werden, z.B. ein Molverhältnis von 1:2. Wenn durchschnittlich mehr als eine Chlorgruppe pro Molekül Polyalken während des Chlorierschrittes eingeführt wird, kann mehr als ein Mol Maleinsäure-Reaktant pro Molekül chloriertem Polyalken reagieren. Daher ist es besser, das Verhältnis von chloriertem Polyalken zum Maleinsäure-Reaktanten in Äquivalenten auszudrücken. (Ein Äquivalentgewicht chloriertes Polyalken ist für die Zwecke dieser Erfindung das Gewicht, das dem durch die durchschnittliche Anzahl der Chlorgruppen pro Molekül chloriertes Polyalken geteilten Mn-Wert entspricht, während das Äquivalentgewicht eines Maleinsäure-Reaktanten sein Molekulargewicht ist.)

Daher wird das Verhältnis von chloriertem Polyalken zum Maleinsäure-Reaktanten gewöhnlich so sein, daß etwa ein Äquivalent Maleinsäure-Reaktant pro Mol an chloriertem Polyalken bereitgestellt wird, bis zu einem Äquivalent Maleinsäure-Reaktant pro Äquivalent chloriertes Polyalken, wobei es gewöhnlich wünschenswert ist, einen Überschuß an Maleinsäure-Reaktanten bereitzustellen, z.B. einen Überschuß von 5% bis 25 Gew.-%. Nicht umgesetzter überschüssiger Maleinsäure-Reaktant kann von dem Produkt der Umsetzung gewöhnlich unter Vakuum abgestreift werden oder während einer weiteren Verfahrensstufe, wie nachstehend erklärt, umgesetzt werden.

Das erhaltene Polyalkenyl-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel wird gegebenenfalls erneut chloriert, wenn nicht die gewünschte Anzahl an Bernsteinsäuregruppen in dem Produkt vorhanden ist. Falls zum Zeitpunkt dieser nachfolgenden Chlorierung ein Überschuß an Maleinsäure-Reaktant aus dem zweiten Schritt vorhanden ist, wird der Überschuß reagieren, wenn zusätzliches Chlor während der nachfolgenden Chlorierung zugesetzt wird. Ansonsten wird zusätzlicher Maleinsäure-Reaktant während und/oder nach dem zusätzlichen Chlorierschritt zugesetzt. Diese Vorgehensweise kann wiederholt werden, bis die Gesamtzahl der Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen das gewünschte Niveau erreicht.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer substituiertes Bernsteinsäure-Acylierungsmittel verwendet ein Verfahren, das in der US-PS 3,912,764 und in der GB-PS 4,440,219 beschrieben wird.

Gemäß diesem Verfahren werden das Polyalken und der Maleinsäure-Reaktant zuerst durch gemeinsames Erhitzen in einem "Direkt-Alkylier"-Verfahren umgesetzt. Wenn der Schritt der direkten Alkylierung abgeschlossen ist, wird Chlor in das Reaktionsgemisch eingeleitet, um die Umsetzung der verbleibenden nicht umgesetzten Maleinsäure-Reaktanten zu fördern.

Gemäß der Patentschriften werden 0,3 bis 2 oder mehr Mol Maleinsäureanhydrid in der Umsetzung pro Mol Olefinpolymer, d.h. Polyalken, verwendet. Der Schritt der direkten Alkylierung wird bei Temperaturen von 180°C bis 250°C durchgeführt. Während der Stufe des Chlor-Einleitens beträgt die Temperatur von 160°C bis 225°C. Bei der Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels würde es notwendig sein, ausreichend Maleinsäure-Reaktant und Chlor zu verwenden, um mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht des Polyalkens in das Endprodukt einzuverleiben.

Das gegenwärtig für am besten erachtete Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel ist vom Standpunkt der Effizienz, der Wirtschaftlichkeit insgesamt und der Leistung des so hergestellten Acylierungsmittels sowie der Leistung der davon abgeleiteten Derivate das sogenannte "Ein-Stufen"-Verfahren. Dieses Verfahren ist in den US-PSen 3,215,707 und 3,231,587 beschrieben.

Das Ein-Stufen-Verfahren beinhaltet grundsätzlich die Herstellung eines Gemisches des Polyalkens und des Maleinsäure-Reaktanten, enthaltend die notwendigen Mengen von beiden, um die gewünschten erfindungsgemäßen substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel bereitzustellen. Dies bedeutet, daß mindestens 1,3 Mol an Maleinsäure-Reaktanten pro Mol Polyalken vorhanden sein müssen, um mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen bereitzustellen. Sodann wird Chlor in das Gemisch eingeleitet, und zwar gewöhnlich mittels Durchleiten von Chlorgas durch das Gemisch unter Bewegen, während das Gemisch auf eine Temperatur von mindestens 140°C erhitzt wird.

Eine Variation dieses Verfahrens beinhaltet den Zusatz von zusätzlichem Maleinsäure-Reaktanten während oder nach dem Chlor-Einleiten. Allerdings ist diese Variation aus den in den US-PSen 3,215,707 und 3,231,587 angegebenen Gründen gegenwärtig nicht so bevorzugt wie die Situation, wo das gesamte Polyalken und der gesamte Maleinsäure-Reaktant zuerst gemischt werden, bevor das Chlor eingeleitet wird.

Gewöhnlich besteht, wenn das Polyalken bei 140°C und darüber ausreichend flüssig ist, kein Bedarf, ein zusätzliches im wesentlichen inertes, gewöhnlich flüssiges Lösungsmittel/Verdünnungsmittel in dem Ein-Stufen-Verfahren zu verwenden. Wenn aber, wie vorstehend erklärt wurde, ein Lösungsmittel/Verdünnungsmittel verwendet wird, sollte es vorzugsweise ein Chlorier-beständiges Lösungsmittel/Verdünnungsmittel sein. Wiederum können die

Poly- und perchlorierten und/oder -fluorierten Alkane, Cycloalkane und Benzole für diesen Zweck verwendet werden.

Das Chlor kann kontinuierlich oder portionsweise während des Ein-Stufen-Verfahrens eingeleitet werden. Die Rate der Chloreinleitung ist nicht entscheidend, obwohl für eine maximale Nutzung des Chlors die Rate etwa dieselbe sein sollte, wie die Rate des Chlorverbrauchs im Laufe der Umsetzung. Wenn die Einletrate von Chlor die Verbrauchsrate übersteigt, verdampft das Chlor aus dem Reaktionsgemisch. Es ist oft vorteilhaft, ein geschlossenes System einschließlich Überdruck zu verwenden, um einem Verlust an Chlor vorzubeugen, damit das Chlor maximal genutzt wird.

Die Minimaltemperatur, bei welcher die Umsetzung in dem Ein-Stufen-Verfahren mit einer vernünftigen Geschwindigkeit abläuft, ist 140°C. Daher liegt die Minimaltemperatur, bei welcher das Verfahren gewöhnlich durchgeführt wird, in der Nähe von 140°C. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt gewöhnlich zwischen 160°C und 220°C. Höhere Temperaturen wie 250°C oder sogar höher können angewendet werden, zeigen aber gewöhnlich wenig Vorteile. In der Tat sind Temperaturen über 220°C oft nachteilig bezüglich der Herstellung der speziellen erfindungsgemäßen acylierten Bernsteinsäure-Zusammensetzungen, weil diese Temperaturen dazu führen, daß die Polyalkene "gecrackt" werden (d.h., ihr Molekulargewicht durch thermischen Abbau erniedrigt wird) und/oder der Maleinsäure-Reaktant zersetzt wird. Aus diesem Grund werden die Maximaltemperaturen von 200°C bis 210°C gewöhnlich nicht überschritten. Die obere Grenze der geeigneten Temperatur in dem Ein-Stufen-Verfahren ist in erster Linie durch den Zersetzungspunkt der Komponenten im Reaktionsgemisch einschließlich der Reaktanten und der erwünschten Produkte bestimmt. Der Zersetzungspunkt ist die Temperatur, bei der ein Abbau eines Reaktanten oder Produkts in dem Grad auftritt, daß die Herstellung der gewünschten Produkte gestört wird.

Im Ein-Stufen-Verfahren ist das Molverhältnis des Maleinsäure-Reaktanten zum Chlor so, daß mindestens etwa ein Mol Chlor pro Mol Maleinsäure-Reaktant in das Produkt einverleibt wird. Außerdem wird aus praktischen Gründen ein geringer Überschuß, gewöhnlich in der Gegend von 5 bis 30 Gew.-% Chlor, verwendet, um einen Verlust an Chlor aus dem Reaktionsgemisch auszugleichen. Größere Mengen an überschüssigem Chlor können verwendet werden, aber scheinen keine vorteilhaften Ergebnisse zu erbringen.

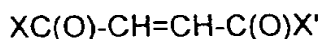
Wie vorstehend erwähnt, ist das Molverhältnis von Polyalken zu Maleinsäure-Reaktant so, daß mindestens 1,3 Mol Maleinsäure-Reaktant pro Mol Polyalken vorliegt. Dies ist notwen-

dig, damit mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen in dem Produkt vorhanden sein können. Vorzugsweise wird aber ein Überschuß an Maleinsäure-Reaktant verwendet. So wird gewöhnlich ein 5 bis 25%iger Überschuß an Maleinsäure-Reaktanten verwendet, relativ zu der Menge, die notwendig ist, um die gewünschte Anzahl an Bernsteinsäuregruppen in dem Produkt bereitzustellen.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen substituierten Acylierungszusammensetzungen umfaßt das Erhitzen und das In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur von mindestens 140°C bis zur Zersetzungstemperatur von

(A) einem Polyalken, gekennzeichnet durch einen Mn-Wert von 1200 bis 5000 und einen Mw/Mn-Wert von 1,5 bis 4,

(B) einem oder mehreren sauren Reaktanten der Formel



in der die Reste X und X' die vorstehend angegebene Bedeutung haben,

(C) Chlor,

wobei das Molverhältnis von (A):(B) so ist, daß mindestens 1,3 Mol an (B) pro Mol an (A) vorhanden sind, wobei die Molanzahl an (A) der Quotient aus dem Gesamtgewicht von (A) und dem Wert von Mn ist, und die Menge an verwendetem Chlor so ist, daß mindestens 0,2 Mol (vorzugsweise mindestens 0,5 Mol) Chlor pro Mol an (B) mit (A) umgesetzt wird, wobei die substituierten Acylierungszusammensetzungen gekennzeichnet sind durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,3 von (B) abgeleiteten Gruppen in ihrer Struktur pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen. Die substituierten acylierten Zusammensetzungen, wie sie durch ein solches Verfahren hergestellt werden, sind ebenso Teil dieser Erfindung.

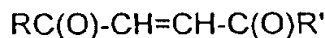
Es ist beabsichtigt, daß die unmittelbar nachstehende Beschreibung eines bevorzugten Verfahrens typisch ist sowohl für das Verfahren, das die direkte Alkylierung mit der nachfolgenden Chlorierung wie in der US-PS 3,912,764 und der GB-PS 1,440,29 beschrieben beinhaltet, als auch das gesamte Ein-Stufen-Verfahren, das in den US-PSen 3,215,707 und 3,231,587 beschrieben ist. Daher erfordert die Beschreibung nicht, daß das anfängliche

Gemisch von Polyalken und sauren Reaktanten den gesamten sauren Reaktanten enthält, der letztlich in die herzustellende substituierte Acylierungszusammensetzung einverleibt werden soll. In anderen Worten, kann die gesamte Menge des sauren Reaktanten anfänglich vorhanden sein oder nur ein Teil davon, wobei während des Reaktionsverlaufs nachfolgend saurer Reaktant zugegeben wird. Ebenso kann eine direkte Alkylierungsreaktion dem Einleiten von Chlor vorausgehen. Gewöhnlich wird aber das anfängliche Reaktionsgemisch die gesamte Menge an Polyalken und saurem Reaktanten, die verwendet werden soll, enthalten. Darüber hinaus wird die verwendete Menge an Chlor gewöhnlich so sein, daß etwa ein Mol Chlor pro nicht umgesetztem Mol (B) bereitgestellt wird, das zu der Zeit, wenn die Chloreinleitung beginnt, vorhanden ist. Wenn daher das Molverhältnis von (A):(B) so ist, daß etwa 1,5 Mol (B) pro Mol (A) vorhanden ist, und wenn die direkte Alkylierung darin resultiert, daß die Hälfte von (B) in das Produkt einverleibt wird, dann wird die Menge an eingeleitetem Chlor zur Vervollständigung der Umsetzung auf den nicht umgesetzten 0,75 Mol (B) beruhen; d.h. mindestens 0,75 Mol Chlor (oder, wie vorstehend angegeben, ein Überschuß) werden dann eingeleitet werden.

In einem besonders bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen substituierten Acylierungszusammensetzungen wird bei einer Temperatur von mindestens 140°C ein Gemisch erhitzt, umfassend:

(A) ein Polyalken, gekennzeichnet durch einen Mn-Wert von 1200 bis 5000 und einen Mw/Mn-Wert von 1,3 bis 4,

(B) einen oder mehrere saure Reaktanten der Formel



in der die Reste R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben, und

(C) Chlor,

wobei das Molverhältnis von (A):(B) so ist, daß mindestens 1,3 Mol (B) pro Mol (A) vorhanden sind, wobei die Molanzahl an (A) der Quotient aus dem Gesamtgewicht von (A) und dem Wert von Mn ist, und die Menge an verwendetem Chlor so ist, daß mindestens 1 Mol Chlor pro Mol (B) mit (A) umgesetzt wird, wobei die substituierten Acylierungszusammensetzungen weiter gekennzeichnet sind durch das Vorliegen von mindestens 1,3 von (B) abge-

leiteten Gruppen in ihrer Struktur pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen. Dieses Verfahren schließt, wie beschrieben, nur das Ein-Stufen-Verfahren ein; d.h. ein Verfahren, wobei die gesamte Menge von (A) und (B) in dem anfänglichen Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die substituierten acylierten Zusammensetzungen, wie sie
5 durch ein solches Verfahren hergestellt werden, sind ebenso Teil dieser Erfindung.

Der Ausdruck "substituierte(s) Bernsteinsäure-Acylierungsmittel" wird zur Beschreibung der substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel ohne Rücksicht auf das Verfahren verwendet, durch das sie hergestellt werden. Wie vorstehend genauer erläutert wurde, sind offen-
10 sichtlich mehrere Verfahren zur Herstellung der substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel verfügbar. Andererseits wird der Ausdruck "substituierte Bernsteinsäure-Zusammensetzung(en)" verwendet, um die Reaktionsgemische zu beschreiben, die durch die hier genau beschriebenen speziellen bevorzugten Verfahren hergestellt werden. Daher hängt die Art der speziellen substituierten Acylierungszusammensetzungen von einem besonderen
15 Herstellungsverfahren ab. Es wird angenommen, daß die erfindungsgemäß verwendeten neuen Acylierungsmittel am besten durch die alternative Art und Weise beschrieben und beansprucht werden, wie sie, wie vorstehend angegeben, den Ausdrücken inhärent ist. Dies gilt insbesondere, da, während die erfindungsgemäßen Produkte eindeutig substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel sind, wie vorstehend definiert und diskutiert, ihre Struktu-
20 ren nicht durch eine einzelne spezielle chemische Formel dargestellt werden können. Tatsächlich liegen Produktgemische vor.

In Bezug auf die vorstehend beschriebenen bevorzugten Verfahren gelten die vorstehend bezeichneten Bevorzugungen bezüglich (a) der substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel und (b) dem Mn-Wert, der Mw/Mn-Werte, der Art und Zusammensetzung der Polyalkene, der Art des sauren Reaktanten (d.h. der Malein- und/oder Fumarsäure-Reaktanten), der Reaktantenverhältnisse und der Reaktionstemperaturen auch hier. Auf dieselbe Art gelten dieselben Bevorzugungen für die substituierten acylierten Zusammensetzungen, die durch diese bevorzugten Verfahren hergestellt werden.
30

Zum Beispiel werden solche Verfahren bevorzugt, worin die Reaktionstemperatur 160°C bis 220°C beträgt. Ebenso stellt die Verwendung von Polyalkenen den bevorzugten Aspekt des Verfahrens und der durch das Verfahren hergestellten Zusammensetzungen dar, wobei das Polyalken ein Homo- oder Copolymer von endständigen Olefinen mit 2 bis 16 Kohlenstoff-
35 atomen ist, mit der Maßgabe, daß die Copolymere gegebenenfalls bis zu 40% an den Polymereinheiten enthalten können, die von internen Olefinen mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen

abgeleitet sind. In einem besonders bevorzugten Aspekt sind die Polyalkene für die Verwendung in dem Verfahren und bei der Herstellung der Zusammensetzungen des Verfahrens die Homo- und Copolymere von endständigen Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe, daß die Copolymere gegebenenfalls bis zu 25% Polymereinheiten, die von inter-

5 nen Olefinen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, enthalten können. Besonders bevorzugte Polyalkene sind Polybutene, Ethylen-Propylen-Copolymere und Polypropylene, wobei die Polybutene besonders bevorzugt sind.

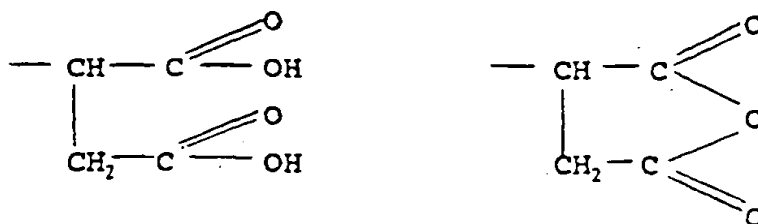
Gleichermaßen ist der Bernsteinsäuregruppengehalt der so hergestellten substituierten Acylierungszusammensetzungen vorzugsweise derselbe wie der, der in Bezug auf die substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel beschrieben ist. Daher sind die substituierten Acylierungszusammensetzungen, gekennzeichnet durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,4 von (B) abgeleiteten Bernsteinsäuregruppen in ihrer Struktur pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen in ihrer Struktur bevorzugt, wobei die

10 mit mindestens 1,4 bis 3,5 von (B) abgeleiteten Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen besonders bevorzugt sind. Genauso sind diejenigen substituierten Acylierungszusammensetzungen, gekennzeichnet durch das Vorliegen von mindestens 1,5 von (B) abgeleiteten Bernsteinsäuregruppen in ihrer Struktur pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen noch mehr bevorzugt,

15 während diejenigen mit mindestens 1,5 von (B) abgeleiteten Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen ganz besonders bevorzugt sind.

Wie bei der Beschreibung der substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittel entsprechen schließlich die substituierten Acylierungszusammensetzungen, die durch die bevorzugten Verfahren hergestellt werden, wobei die Bernsteinsäuregruppen von (B) abgeleitet sind, den Formeln

20



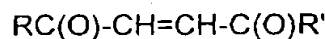
und Gemische davon stellen eine bevorzugte Klasse dar.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der substituierten Acylierungszusammensetzungen umfaßt ein Erhitzen bei einer Temperatur von 160°C bis 220°C eines Gemisches, umfassend:

- 5 (A) ein Polybuten, gekennzeichnet durch einen Mn-Wert von 1700 bis 2400 und einen Mw/Mn-Wert von 2,5 bis 3,2, worin mindestens 50% der gesamten von Butenen abgeleiteten Einheiten von Isobuten abgeleitet sind,

- (B) einen oder mehrere saure Reaktanten der Formel

10



in der die Reste R und R' die Gruppe -OH sind oder zusammen die Gruppe -O- bilden, und

- 15 (C) Chlor,

wobei das Molverhältnis von (A):(B) so ist, daß mindestens 1,5 Mol (B) pro Mol (A) vorhanden sind, und die Molanzahl (A) der Quotient aus dem Gesamtgewicht von (A) und dem Wert von Mn ist, und die verwendete Menge an Chlor so ist, daß mindestens etwa ein Mol
 20 Chlor pro Mol (B), das mit (A) umgesetzt wird, bereitgestellt wird, wobei die Acylierungszusammensetzungen durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,5 von (B) abgeleiteten Gruppen pro Äquivalentgewicht der von (A) abgeleiteten Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet sind. Genauso stellen die durch ein solches Verfahren hergestellten substituierten Acylierungszusammensetzungen eine bevorzugte Klasse solcher
 25 Zusammensetzungen dar.

Aus Gründen der Kürze wird der Ausdruck "Acylierungsmittel" nachstehend oft verwendet, um sowohl das substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel als auch die erfindungsgemäß verwendeten substituierten Acylierungszusammensetzungen zu bezeichnen.

30

Die erfindungsgemäßen Acylierungsmittel sind Zwischenprodukte in Verfahren zur Herstellung der Carboxylderivat-Zusammensetzungen (A), umfassend das Umsetzen von einem oder mehreren Acylierungsmitteln mit einer Aminoverbindung, gekennzeichnet durch das Vorliegen von mindestens einer Gruppe in ihrer Struktur.

35

Die Aminoverbindung, gekennzeichnet durch das Vorliegen von mindestens einer -NH-Gruppe in ihrer Struktur, kann eine Monoamin- oder Polyaminverbindung sein. Für die Zwecke dieser Erfindung sind Hydrazin und substituierte Hydrazine mit bis zu 3 Substituenten als für die Herstellung von Carboxylderivat-Zusammensetzungen geeignete Aminoverbindungen eingeschlossen. Gemische aus zwei oder mehr Aminoverbindungen können in der Umsetzung mit einem oder mehreren erfindungsgemäßen Acylierungsmitteln verwendet werden. Vorzugsweise enthält die Aminoverbindung mindestens eine primäre Aminogruppe (d.h. -NH₂) und besonders bevorzugt ist das Amin ein Polyamin, insbesondere ein Polyamin mit mindestens zwei -NH-Gruppen, wobei eine oder beide davon primäre oder sekundäre Amine sind. Die Polyamine ergeben nicht nur Carbonsäurederivat-Zusammensetzungen, die von Monoaminen abgeleitet sind, sondern diese bevorzugten Polyamine ergeben auch Carboxylderivat-Zusammensetzungen, die ausgeprägtere Viskositätsindex-verbessernde Eigenschaften aufweisen.

Die Mono- und Polyamine müssen durch das Vorliegen von mindestens einer -NH-Gruppe in ihrer Struktur gekennzeichnet sein. Daher haben sie mindestens eine primäre (d.h. H₂N-) oder sekundäre (d.h. H-N=)-Aminogruppe. Die Amine können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein, einschließlich aliphatisch-substituiert cycloaliphatisch, aliphatisch-substituiert aromatisch, aliphatisch-substituiert heterocyclisch, cycloaliphatisch-substituiert aliphatisch, cycloaliphatisch-substituiert heterocyclisch, aromatisch-substituiert aliphatisch, aromatisch-substituiert cycloaliphatisch, aromatisch-substituiert heterocyclisch, heterocyclisch-substituiert aliphatisch, heterocyclisch-substituiert alicyclisch und heterocyclisch-substituiert aromatisch sein, und sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Falls sie ungesättigt sind, wird das Amin frei von acetylenischer Ungesättigtheit sein. Die Amine können auch Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten oder -reste enthalten, solange diese Reste die Umsetzung der Amine mit den erfindungsgemäßen Acylierungsmitteln nicht wesentlich stören. Solche Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten oder -reste schließen niedere Alkoxy-, niedere Alkylmercapto-, Nitro-, unterbrechende Reste wie -O- und -S- (z.B. in Gruppen wie -CH₂CH₂-X-CH₂CH₂-, wo X die Gruppe -O- oder -S- ist) ein.

Mit Ausnahme des verzweigten Polyalkylenpolyamins, der Polyoxyalkylen-Polyamine und der Hydrocarbyl-substituierten Amine mit hohem Molekulargewicht, die nachstehend ausführlicher beschrieben werden, enthalten die Amine gewöhnlich weniger als 40 Kohlenstoffatome insgesamt und gewöhnlich nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome insgesamt.

Aliphatische Monoamine schließen monoaliphatisch und dialiphatisch-substituierte Amine ein, wobei die aliphatischen Reste gesättigt oder ungesättigt und unverzweigte oder verzweigte Ketten sein können. Daher handelt es sich um primäre oder sekundäre aliphatische Amine. Solche Amine schließen z.B. Mono- und Dialkyl-substituierte Amine, Mono- und Dialkenyl-substituierte Amine und Amine mit einem N-Alkenylsubstituenten und einem N-Alkylsubstituenten und ähnliche ein. Die Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen in diesen aliphatischen Monoaminen wird wie vorstehend angemerkt gewöhnlich etwa 40 nicht übersteigen und gewöhnlich etwa 20 Kohlenstoffatome nicht übersteigen. Spezielle Beispiele solcher Monoamine schließen Ethylamin, Diethylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, Allylamin, Isobutylamin, Cocoamin, Stearylamin, Laurylamin, Methyllaurylamin, Oleylamin, N-Methyloctylamin, Dodecylamin, Octadecylamin und ähnliche ein. Beispiele von cycloaliphatisch-substituierten aliphatischen Aminen, aromatisch-substituierten aliphatischen Aminen und heterocyclisch-substituierten aliphatischen Aminen schließen 2-(Cyclohexyl)-ethylamin, Benzylamin, Phenethylamin und 3-(Furylpropyl)-amin ein.

Cycloaliphatische Monoamine sind solche Monoamine, worin ein cycloaliphatischer Substituent direkt an den Amino-Stickstoff durch ein Kohlenstoffatom in der cyclischen Ringstruktur gebunden ist. Beispiele von cycloaliphatischen Monoaminen schließen Cyclohexylamine, Cyclopentylamine, Cyclohexenylamine, Cyclopentylamine, N-Ethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamine und ähnliche ein. Beispiele von aliphatisch-substituierten, aromatisch-substituierten und heterocyclisch-substituierten cycloaliphatischen Monoaminen schließen Propylsubstituierte Cyclohexylamine, Phenyl-substituierte Cyclopentylamine und Pyranyl-substituierte Cyclohexylamin ein.

Aromatische Amine schließen solche Monoamine ein, worin ein Kohlenstoffatom der aromatischen Ringstruktur direkt an den Amino-Stickstoff gebunden ist. Der aromatische Ring wird gewöhnlich ein einkerniger aromatischer Ring (d.h. von Benzol abgeleiteter Ring) sein, aber er kann kondensierte aromatische Ringe einschließen, insbesondere solche, die von Naphthalin abgeleitet sind. Beispiele von aromatischen Monoaminen schließen Anilin, Di-(p-methylphenyl)-amin, Naphthylamin, N-(n-Butyl)-anilin und ähnliche ein. Beispiele von aliphatisch-substituierten, cycloaliphatisch-substituierten und heterocyclisch-substituierten aromatischen Monoaminen sind p-Ethoxyanilin, p-Dodecylanilin, Cyclohexyl-substituiertes Naphthylamin und Thienyl-substituiertes Anilin.

Polyamine sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyamine, die analog zu den vorstehend beschriebenen Monoaminen sind, jedoch ist in ihrer Struktur ein weiteres

Amino-Stickstoffatom vorhanden. Das andere Amino-Stickstoffatom kann ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amino-Stickstoffatom sein. Beispiele solcher Polyamine schließen N-Aminopropylcyclohexylamine, N,N'-Di-n-butyl-p-phenylendiamin, Bis-(p-aminophenyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan und ähnliche ein.

5

Heterocyclische Mono- und Polyamine können auch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carboxylderivat-Zusammensetzungen verwendet werden. Der Ausdruck "heterocyclische(s) Mono- und Polyamin(e)" soll hier die heterocyclischen Amine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe und mindestens einem Stickstoffatom als einem Heteroatom im heterocyclischen Ring bezeichnen. Dennoch kann das Hetero-Stickstoffatom in dem Ring ein tertiäres Amino-Stickstoffatom sein, solange in den heterocyclischen Mono- und Polyaminen mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe vorhanden ist; d.h. eine, die kein Wasserstoffatom direkt an dem Ring-Stickstoffatom gebunden hat. Heterocyclische Amine können gesättigt oder ungesättigt sein, und sie können verschiedene Substituenten enthalten wie Nitro-, Alkoxy-, Alkylmercapto-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylsubstituenten. Im allgemeinen wird die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten etwa 20 nicht übersteigen. Heterocyclische Amine können andere Heteroatome als Stickstoff enthalten, insbesondere Sauerstoff und Schwefel. Offensichtlich können sie mehr als ein Stickstoff-Heteroatom enthalten. Die 5- und 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe sind bevorzugt.

20

Unter den geeigneten Heterocyclen sind Aziridene, Azetidine, Azolidine, Tetra- und Dihydropyridine, Pyrrole, Indole, Piperidine, Imidazole, Di- und Tetrahydroimidazole, Piperazine, Isoindole, Purine, Morpholine, Thiomorpholine, N-Aminoalkylmorpholine, N-Aminoalkylthiomorpholine, N-Aminoalkylpiperazine, N,N'-Diaminoalkylpiperazine, Azepine, Azocine, Azonine, Azecine und Tetra-, Di- und Perhydroderivate von jedem der vorstehenden sowie Gemische von zwei oder mehr dieser heterocyclischen Amine. Bevorzugte heterocyclische Amine sind die gesättigten 5- und 6-gliedrigen heterocyclischen Amine, die nur Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel in dem Heterocyclus enthalten, insbesondere die Piperidine, Piperazine, Thiomorpholine, Morpholine, Pyrrolidine und ähnliche. Piperidin, Aminoalkyl-substituierte Piperidine, Piperazin, Aminoalkyl-substituierte Morpholine, Pyrrolidin und Aminoalkyl-substituierte Pyrrolidine sind besonders bevorzugt. Gewöhnlich sind die Aminoalkylsubstituenten an einem Stickstoffatom, das einen Teil des Heterocyclus ausbildet, substituiert. Spezielle Beispiele solcher heterocyclischer Amine schließen N-Aminopropylmorpholin, N-Aminoethylpiperazin und N,N'-Diaminoethylpiperazin ein.

35

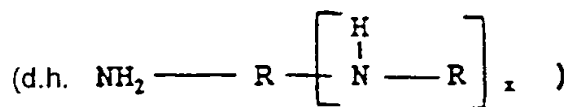
Sowohl Mono- als auch Polyhydroxyamine, analog zu den vorstehend beschriebenen, sind ebenfalls als (a) geeignet, mit der Maßgabe, daß sie mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten. Hydroxy-substituierte Amine mit nur tertiären Amino-Stickstoffatomen wie in Trihydroxyethylamin sind daher als (a) ausgeschlossen (aber können als (b) wie nachstehend diskutiert verwendet werden). Die betrachteten Hydroxy-substituierten Amine sind solche, bei denen Hydroxysubstituenten direkt an ein Kohlenstoffatom, das nicht ein Carbonylkohlenstoffatom ist, gebunden sind; d.h., sie haben Hydroxygruppen, die als Alkohole wirken können. Beispiele solcher Hydroxy-substituierter Amine schließen Ethanolamin, Di-(3-hydroxypropyl)-amin, 3-Hydroxybutylamin, 4-Hydroxybutylamin, Diethanolamin, Di-(2-hydroxypropyl)-amin, N-(Hydroxypropyl)-propylamin, N-(2-Hydroxyethyl)-cyclohexylamin, 3-Hydroxycyclopentylamin, p-Hydroxyanilin, N-Hydroxyethylpiperazin und ähnliche ein.

Hydrazin und substituiertes Hydrazin können ebenfalls verwendet werden. Mindestens eines der Stickstoffatom in Hydrazin muß ein direkt daran gebundenes Wasserstoffatom aufweisen. Vorzugsweise sind mindestens zwei Wasserstoffatome direkt an den Hydrazin-Stickstoff gebunden und besonders bevorzugt sind beide Wasserstoffatome an dasselbe Stickstoffatom gebunden. Die Substituenten, die an das Hydrazin gebunden sein können, schließen Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylarylreste und ähnliche ein. Gewöhnlich sind die Substituenten Alkyl-, insbesondere niedere Alkyl-, Phenyl- und substituierte Phenylreste sowie Niederalkoxy-substituierte Phenyl- oder Niederalkyl-substituierte Phenylreste. Spezielle Beispiele von substituierten Hydrazinen sind Methylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, Phenylhydrazin, N-Phenyl-N'-ethylhydrazin, N-(p-Tolyl)-N'-(n-butyl)-hydrazin, N-(p-Nitrophenyl)-hydrazin, N-(p-Nitrophenyl)-N-methylhydrazin, N,N'-Di-(p-chlorphenol)-hydrazin, N-Phenyl-N'-cyclohexylhydrazin und ähnliche.

25

Die Mono- und Polyhydrocarbylamine mit hohem Molekulargewicht, die als (a) verwendet werden können, werden im allgemeinen durch Umsetzen eines chlorierten Polyolefins mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 mit Ammoniak oder einem Amin hergestellt. Solche Amine sind bekannt und z.B. in den US-PSen 3,275,554 und 3,438,757 beschrieben. Die einzige Voraussetzung zur Verwendung dieser Amine ist, daß sie mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe besitzen.

Eine andere Gruppe von Aminen, die für die Verwendung geeignet sind, sind verzweigte Polyalkylenpolyamine. Die verzweigten Polyalkylenpolyamine sind Polyalkylenpolyamine, worin der verzweigte Rest eine Seitenkette mit durchschnittlich mindestens einem Stickstoffgebundenen Aminoalkylenrest

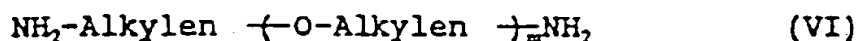


5

pro 9 Aminoheiten in der Hauptkette ist, z.B. mit 1 bis 4 solcher verzweigter Ketten pro 9 Einheiten der Hauptketteneinheiten. Daher enthalten diese Polyamine mindestens 3 primäre Aminogruppen und mindestens eine tertiäre Aminogruppe.

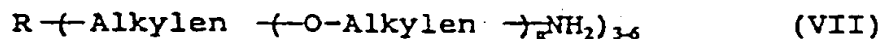
- 10 Geeignete Amine schließen auch Polyoxyalkylenpolyamine, z.B. Polyoxyalkyldiamine und -triamine mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 200 bis 4000 und bevorzugt von 400 bis 2000 ein. Veranschaulichende Beispiele dieser Polyoxyalkylenpolyamine haben die allgemeinen Formeln

15



in der m einen Wert von 3 bis 70 und vorzugsweise von 10 bis 35 hat, und

20



25

in der n insgesamt einen Wert von 1 bis 40 hat, mit der Maßgabe, daß die Summe aller n's einen Wert von 3 bis 70 und im allgemeinen von 6 bis 35 hat und R ein polyvalenter gesättigter Kohlenwasserstoff-Rest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen mit einer Valenz von 3 bis 6 ist. Die Alkylenreste können unverzweigte oder verzweigte Ketten sein und 1 bis 7 Kohlenstoffatome und gewöhnlich 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Die verschiedenen Alkylenreste in den Formeln (VI) und (VII) können gleich oder voneinander verschieden sein.

30

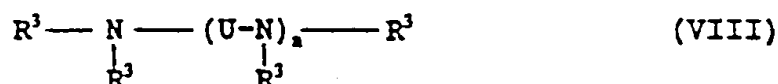
Die bevorzugten Polyoxyalkylenpolyamine schließen die Polyoxyethylen- und Polyoxypropyldiamine und die Polyoxypropylentriamine mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 200 bis 2000 ein. Die Polyoxyalkylenpolyamine sind käuflich und können z.B. von der Jefferson Chemical Company, Inc. unter dem Handelsnamen "Jeffamines D-230, D-400, D-1000, D-2000, T-403, usw." bezogen werden.

35

In den US-PSen 3,804,763 und 3,948,800 werden solche Polyoxyalkylenpolyamine sowie ein Verfahren zu ihrer Acylierung mit Carbonsäure-Acylierungsmitteln beschrieben, wobei

die Verfahren auf deren Umsetzung mit den vorstehend beschriebenen Acylierungsreagenzien angewendet werden können.

Die am meisten bevorzugten Amine sind die Alkylenpolyamine, einschließlich der Polyalkylenpolyamine, wie nachstehend genauer beschrieben werden wird. Die Alkylenpolyamine schließen diejenigen ein, die die Formel



10

haben, worin n einen Wert von 1 bis 10 hat, jeder Rest R^3 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Hydrocarbylrest oder ein Hydroxy-substituierter Hydrocarbylrest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^3 ein Wasserstoffatom ist und U eine Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. Vorzugsweise ist U Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind die Alkylenpolyamine, wo jeder Rest R^3 ein Wasserstoffatom ist, wobei die Ethylenpolyamine und Gemische von Ethylenpolyaminen die am meisten bevorzugten sind. Gewöhnlich wird n einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 7 haben. Solche Alkylenpolyamine schließen Methylenpolyamin, Ethylenpolyamine, Butylenpolyamine, Propylenpolyamine, Pentylenpolyamine, Hexylenpolyamine, Heptylenpolyamine usw. ein. Die höheren Homologen solcher Amine und verwandter Aminoalkyl-substituierter Piperazine sind ebenfalls eingeschlossen.

Zur Herstellung der Carboxyderivat-Zusammensetzungen geeignete Alkylenpolyamine schließen Ethylendiamin, Triethylentetramin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, Octamethylendiamin, Di-(heptamethylen)-triamin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Trimethylendiamin, Pentaethylenhexamin, Di-(trimethylen)-triamin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, 1,4-Bis-(2-aminoethyl)-piperazin und ähnliche ein. Höhere Homologe, wie sie durch Kondensation von zwei oder mehr der vorstehend genannten Alkylenamine erhalten werden, sowie Gemische von zwei oder mehr der vorstehend beschriebenen Polyamine sind als (a) geeignet.

Ethylenpolyamine wie die vorstehend genannten sind aus Kostengründen und Gründen der Wirksamkeit besonders geeignet. Solche Polymere werden genau unter der Überschrift "Diamines and Higher Amines" in "The Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Kirk und Othmer, Bd. 7, Seiten 27-39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965, beschrieben. Solche Verbindungen werden am zweckmäßigsten durch Umset-

35

zen eines Alkylenchlorids mit Ammoniak oder durch Umsetzen eines Ethylenimins mit einem ringöffnenden Reagenz wie Ammoniak usw. hergestellt. Diese Umsetzungen führen zu komplexen Gemischen von Alkylpolyaminen, einschließlich cyclischer Kondensationsprodukte wie Piperazine. Die Gemische sind besonders geeignet zur Herstellung von Stickstoff-

5 enthaltenden Zusammensetzungen für den erfindungsgemäßen Gebrauch. Andererseits können recht zufriedenstellende Produkte auch durch die Verwendung von reinen Alkylpolyaminen erhalten werden.

Andere geeignete Arten von Polyamingemischen sind jene, die aus dem Abstreifen der vor-

10 stehend beschriebenen Polyamingemische resultieren. In diesem Beispiel werden Polyamine mit niedrigeren Molekulargewichten und flüchtige Verunreinigungen aus einem Alkylpolyamingemisch entfernt, wobei das, was oft als "Polyaminsümpfe" bezeichnet wird, zurückbleibt. Allgemein können Alkylpolyaminsümpfe dadurch gekennzeichnet werden, daß sie weniger als 2, gewöhnlich weniger als 1 Gew.-% Material enthalten, das unter 200°C

15 siedet. In dem Beispiel der Ethylenpolyaminsümpfe, die leicht erhältlich sind und sich als recht geeignet erwiesen haben, enthalten die Sümpfe insgesamt weniger als 2 Gew.-% Diethylentriamin (DETA) oder Triethyltetramin (TETA). Eine typische Probe solcher Ethylenpolyaminsümpfe, die von der Dow Chemical Company in Freeport, Texas, bezogen wurden und als "E-100" bezeichnet wurden, zeigten eine spezielle Dichte bei 15,6°C von

20 1,0168, 33,15 Gew.-% Stickstoff und eine Viskosität bei 40°C von $121 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (121 cSt). Die gaschromatographische Analyse einer solchen Probe zeigte einen Gehalt von etwa 0,93 Gew.-% leicht flüchtiger Verbindungen ("leichte Endgruppen") (DETA), 0,72 Gew.-% TETA,

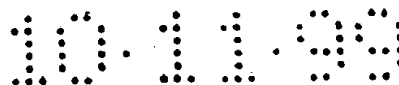
25 21,74 Gew.-% Tetraethylenpentamin und 76,61 Gew.-% Pentaethylenhexamin und höhere Amine. Diese Alkylpolyaminsümpfe schließen cyclische Kondensationsprodukte wie Piperazin und höhere Analoga von Diethylentriamin, Triethyltetramin und ähnlichen ein.

Diese Alkylpolyaminsümpfe können allein mit dem Acylierungsmittel umgesetzt werden. In diesem Fall besteht der Aminoreaktant im wesentlichen aus Alkylpolyaminsümpfen. Sie können auch zusammen mit anderen Aminen und Polyaminen oder Alkoholen oder Gemi-

30 schen davon verwendet werden. In diesen letzteren Fällen umfaßt mindestens ein Aminoreaktant Alkylpolyaminsümpfe.

Hydroxylalkylalkylpolyamine mit einem oder mehreren Hydroxyalkylsubstituenten an den Stickstoffatomen sind auch bei der Herstellung von Derivaten der vorstehend beschriebenen

35 olefinischen Carbonsäuren geeignet. Bevorzugte Hydroxylalkyl-substituierte Alkylpolyamine sind die, bei denen der Hydroxyalkylrest ein niedriger Hydroxyalkylrest ist, d.h. weni-



ger als 8 Kohlenstoffatome besitzt. Beispiele solcher Hydroxyalkyl-substituierter Polyamine schließen N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, Monohydroxypropyl-substituiertes Diethylentriamin, Dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylenpentamin, N-(2-Hydroxybutyl)-tetramethylendiamin, usw. ein.

- 5 Höhere Homologe, wie sie durch Kondensation der vorstehend angegebenen Hydroxyalkylenpolyamine durch Aminogruppen oder durch Hydroxygruppen erhalten werden, sind ebenso als (a) geeignet. Die Kondensation durch Aminogruppen führt zu einem höheren Amin, begleitet von der Entfernung von Ammoniak, und die Kondensation durch die Hydroxygruppen führt zu Produkten, die Etherbrücken enthalten, begleitet von der Entstehung von Wasser.

- Die Carboxylderivat-Zusammensetzungen (a), die aus den Acylierungsmitteln und den vorstehend beschriebenen Aminoverbindungen hergestellt werden, ergeben acylierte Amine, die Aminsalze, Amide, Imide und Imidazoline sowie Gemische davon einschließen. Um Carbonsäurederivate aus den Acylierungsmitteln und den Aminoverbindungen herzustellen, werden ein oder mehrere Acylierungsmittel und eine oder mehrere Aminoverbindungen erhitzt, gegebenenfalls in Gegenwart eines gewöhnlich flüssigen, im wesentlichen inerten organischen Lösungsmittels/Verdünnungsmittels, bei Temperaturen im Bereich von 80°C bis zum Zersetzungspunkt (wobei der Zersetzungspunkt wie vorstehend definiert zu verstehen ist), aber gewöhnlich bei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 300°C, mit der Maßgabe, daß 300°C nicht über dem Zersetzungspunkt liegen. Gewöhnlich werden Temperaturen von 125°C bis 250°C angewendet. Das Acylierungsmittel und die Aminoverbindung werden in Mengen umgesetzt, die ausreichen, um von einem halben Äquivalent bis 2 Mol Aminoverbindung pro Äquivalent des Acylierungsmittels bereitzustellen. Für die Zwecke dieser Erfindung ist ein Äquivalent an Aminoverbindung die Menge der Aminoverbindung entsprechend dem Gesamtgewicht an Aminoverbindung geteilt durch die Gesamtzahl der vorhandenen Stickstoffatome. Daher hat Octylamin ein Äquivalentgewicht, das seinem Molekulargewicht entspricht, Ethylendiamin hat ein Äquivalentgewicht, das der Hälfte seines Molekulargewichts entspricht und Aminoethylpiperazin hat ein Äquivalentgewicht, das einem Drittel seines Molekulargewichts entspricht.

- Die Anzahlen der Äquivalente des Acylierungsmittels hängen von der Anzahl der Carboxylfunktionen (z.B. $-C(O)X$, $-C(O)X'$, $-C(O)R$ und $-C(O)R'$, worin X, X', R und R' die vorstehend angegebene Bedeutung haben) ab, die in dem Acylierungsmittel vorhanden sind. Daher wird die Anzahl der Äquivalente des Acylierungsmittels mit der Anzahl der darin vorhandenen Bernsteinsäuregruppen variieren. Bei der Bestimmung der Anzahl der Äquivalente des Acy-

lierungsmittels werden die Carboxylfunktionen, die nicht als Carbonsäure-Acylierungsmittel wirken können, ausgeschlossen. Im allgemeinen gibt es aber zwei Äquivalente an Acylierungsmittel pro Bernsteinsäuregruppe im Acylierungsmittel oder, aus einem anderen Gesichtspunkt, zwei Äquivalente pro Gruppe im Acylierungsmittel abgeleitet von (B); d.h.,
5 der Maleinsäure-Reaktant, aus dem das Acylierungsmittel hergestellt wurde. Herkömmliche Verfahren sind zur Bestimmung der Anzahl an Carboxylfunktionen (z.B. die Säurezahl, Verseifungszahl) und daher der Anzahl an Äquivalenten des Acylierungsmittels, das zur Umsetzung mit dem Amin zur Verfügung steht, verfügbar.

10 Die Acylierungsmittel können auf dieselbe Art verwendet werden, wie die bekannten Acylierungsmittel mit hohem Molekulargewicht bei der Herstellung von acylierten Aminen, die geeignet sind zur Verwendung als Komponente (A) für die erfindungsgemäße Verwendung in Dieselschmiermitteln. Die US-PSen 3,172,892, 3,219,666, 3,272,746 und 4,234,435 beschreiben Verfahren, die zur Umsetzung der Acylierungsmittel mit den Aminoverbindun-
15 gen, wie vorstehend beschrieben, angewendet werden können. Bei der Anwendung der in der vorstehenden Patentschrift beschriebenen Verfahren auf die Acylierungsmittel können die letzteren die in diesen Patentschriften beschriebenen Carbonsäure-Acylierungsmittel mit hohem Molekulargewicht auf einer äquivalenten Basis ersetzen. Das heißt, wo ein Äquivalent des in diesen Patentschriften beschriebenen Carboxyl-Acylierungsmittels mit hohem
20 Molekulargewicht verwendet wird, kann ein Äquivalent des vorstehend beschriebenen Acylierungsreagenzes verwendet werden.

Zur Herstellung von Carboxylderivat-Zusammensetzungen mit Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften wurde es als allgemein notwendig befunden, die Acylierungsmittel mit
25 polyfunktionellen Reaktanten umzusetzen. Zum Beispiel sind Polyamine mit zwei oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen bevorzugt. Es wird angenommen, daß die polyfunktionellen Reaktanten dazu dienen, um "Brücken" oder Vernetzungen in den Carboxylderivat-Zusammensetzungen auszubilden, und daß dieses wiederum auf irgendeine Art verantwortlich ist für die Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften. Allerdings ist der
30 Mechanismus, durch den die Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften erhalten werden, nicht verstanden, und es besteht keine Absicht, an dieser Theorie festzuhalten.

Es ist offensichtlich aber nicht notwendig, daß die gesamte Menge der Aminoverbindung, die mit den Acylierungsreagenzien umgesetzt wird, polyfunktionell ist. Daher können Kombina-
35 tionen aus mono- und polyfunktionellen Aminoverbindungen verwendet werden.

- Während die Parameter bis jetzt noch nicht vollständig bestimmt sind, wird angenommen, daß die erfindungsgemäß verwendeten Acylierungsmittel mit den Aminoverbindungen, die ausreichend polyfunktionelle Reaktanten enthalten (z.B. Polyamin) umgesetzt werden sollen, so daß mindestens 25% der gesamten Anzahl der Carboxylgruppen (von den Bernsteinsäuregruppen oder von den vom Maleinsäure-Reaktanten abgeleiteten Gruppen) mit einem polyfunktionellen Reaktanten umgesetzt werden. Insofern auf die Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften der Carboxylderivat-Zusammensetzungen Bezug genommen wird, scheinen bessere Ergebnisse erzielt zu werden, wenn mindestens 50% der Carboxylgruppen an der Umsetzung mit solchen polyfunktionellen Reaktanten beteiligt sind. In den meisten Beispielen scheinen die besten Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften erreicht zu werden, wenn die erfindungsgemäßen Acylierungsmittel mit einer ausreichenden Menge Polyamin umgesetzt werden, so daß mindestens 75% der Carboxylgruppen reagieren. Die vorstehenden Prozentzahlen sollen als "theoretisch" in dem Sinn verstanden werden, daß es nicht erforderlich ist, daß die angegebenen Prozentzahlen an Carboxylfunktionen wirklich mit dem polyfunktionellen Reaktanten reagieren. Diese Prozentzahlen werden vielmehr dafür verwendet, um die Mengen an polyfunktionellem Reaktanten zu kennzeichnen, die wünschenswerterweise "zur Verfügung stehen", um mit den Acylierungsmitteln zu reagieren, um die gewünschten Viskositätsindex-verbessernden Eigenschaften zu erhalten.
- Ein weiterer optionaler Aspekt dieser Erfindung betrifft die Nachbehandlung der Carboxylderivat-Zusammensetzungen (A). Das Verfahren zur Nachbehandlung der Carbonsäurederivat-Zusammensetzungen ist wieder analog zu den Nachbehandlungsverfahren, die in Bezug auf ähnliche Derivate von bekannten Carbonsäure-Acylierungsmitteln mit hohen Molekulargewichten verwendet werden. Demgemäß können dieselben Reaktionsbedingungen, die Verhältnisse der Reaktanten und ähnliches verwendet werden.

- Acylierte Stickstoff-enthaltende Zusammensetzungen, die durch Umsetzen des Acylierungsmittels mit einer Aminoverbindung wie vorstehend beschrieben hergestellt werden, werden durch In-Kontakt-Bringen der so gebildeten acylierten Stickstoff-enthaltenden Zusammensetzungen (z.B. die Carboxylderivat-Zusammensetzungen) mit einem oder mehreren Nachbehandlungsreagenzien nachbehandelt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Boroxid, Boroxidhydrat, Borhalogenide, Borsäuren, Borsäureestern, Schwefelkohlenstoff, Schwefel, Schwefelchloriden, Alkenylcyaniden, Carbonsäure-Acylierungsmitteln, Aldehyden, Ketonen, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyanodiamid, Hydrocarbylphosphaten, Hydrocarbylphosphiten, Hydrocarbylthiophosphaten, Hydrocarbylthiophosphiten, Phosphorsulfiden, Phosphoroxiden, Phosphorsäure, Hydrocarbylthiocyanaten, Hydrocarbylisocyana-

ten, Hydrocarbylthiocyanaten, Epoxiden, Episulfiden, Formaldehyd oder Formaldehyd-
erzeugenden Verbindungen plus Phenolen, und Schwefel plus Phenolen.

Da Nachbehandlungsverfahren, bei denen diese Nachbehandlungsreagenzien verwendet
5 werden, insoweit als Übertragung auf Reaktionsprodukte von bekannten Carbonsäure-Acy-
lierungsmitteln mit hohem Molekulargewicht und Aminen und/oder Alkoholen bekannt sind,
ist eine genaue Beschreibung dieser Verfahren hier unnötig. Zur Übertragung der bekannten
Verfahren auf die erfindungsgemäßen Carboxylderivat-Zusammensetzungen ist einzig die
Anwendung der Reaktionsbedingungen, des Verhältnisses der Reaktanten und ähnliches,
10 wie es im Stand der Technik beschrieben ist, auf die Carboxylderivat-Zusammensetzungen
(A) notwendig. Insbesondere beschreibt die US-PS 4,234,435 Nachbehandlungsverfahren
und Nachbehandlungsreagenzien, die auf die Carboxylderivat-Zusammensetzungen (A)
angewendet werden können. Die nachstehenden US-Patentschriften beschreiben ebenfalls
Nachbehandlungsverfahren und Nachbehandlungsreagenzien, die auf die Carboxylderivat-
15 Zusammensetzungen (A) angewendet werden können: US-PSen 3,200,107, 3,254,025,
3,256,185, 3,282,955, 3,284,410, 3,366,569, 3,403,102, 3,428,561, 3,502,677, 3,639,242,
3,708,522, 3,865,813, 3,865,740, 3,954,639.

Die Herstellung der Acylierungsmittel und der Carbonsäurederivat-Zusammensetzungen (A)
20 sowie der nachbehandelten Carbonsäurederivat-Zusammensetzungen wird durch die nach-
stehenden Beispiele veranschaulicht. Diese Beispiele zeigen gegenwärtig bevorzugte Aus-
führungsformen. In den nachstehenden Beispielen sowie an anderen Stellen der Beschrei-
bung und der Ansprüche beziehen sich alle Prozentangaben und Teile auf das Gewicht,
sofern nichts anderes angegeben ist.

25

Beispiel A-1

Ein Gemisch aus 510 Teilen (0,28 Mol) Polyisobuten ($M_n=1845$; $M_w=5325$) und 59 Teilen
(0,59 Mol) Maleinsäureanhydrid wird auf 110°C erhitzt. Dieses Gemisch wird während 7
30 Stunden auf 190°C erhitzt, währenddessen 43 Teile (0,6 Mol) Chlorgas unter der Oberfläche
zugesetzt werden. Bei 190-192°C werden zusätzlich 11 Teile (0,16 Mol) Chlor während
eines Zeitraums von 3,5 Stunden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Erhitzen auf
190-193°C unter einem Stickstoffstrom 10 Stunden abgestreift. Der Rückstand ist das
gewünschte Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit einer Versei-
35 fungsäquivalenzzahl von 87, die gemäß ASTM D-94 bestimmt wurde.

Beispiel A-2

Ein Gemisch aus 1000 Teilen (0,495 Mol) Polyisobuten ($M_n=2020$; $M_w=6049$) und 115 Teilen (1,17 Mol) Maleinsäureanhydrid wird auf 110°C erhitzt. Dieses Gemisch wird während 6 Stunden auf 184°C erhitzt, während 85 Teile (1,2 Mol) Chlorgas unter der Oberfläche zugesetzt werden. Bei 184-189°C werden zusätzlich 59 Teile (0,83 Mol) Chlor über einen Zeitraum von 4 Stunden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Erhitzen auf 186-190°C unter einem Stickstoffstrom 26 Stunden lang abgestreift. Der Rückstand ist das gewünschte Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit einer Verseifungsäquivalentzahl von 87, die gemäß ASTM D-94 bestimmt wurde.

Beispiel A-3

Ein Gemisch aus 3251 Teilen Polyisobutenchlorid, welches durch den Zusatz von 251 Teilen Chlorgas zu 3000 Teilen Polyisobuten ($M_n=1696$; $M_w=6594$) während 4,66 Stunden bei 80°C hergestellt wurde, und 345 Teilen Maleinsäureanhydrid wird 0,5 Stunden auf 200°C erhitzt. Das Gemisch wird 6,33 Stunden lang bei 200-224°C gehalten, bei 210°C unter vermindertem Druck abgestreift und filtriert. Das Filtrat ist das gewünschte Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit einer Verseifungsäquivalentzahl von 94, die gemäß ASTM D-94 bestimmt wurde.

Beispiel A-4

Ein Gemisch aus 3000 Teilen (1,63 Mol) Polyisobuten ($M_n=1845$; $M_w=5325$) und 344 Teilen (3,51 Mol) Maleinsäureanhydrid wird auf 140°C erhitzt. Das Gemisch wird während 5,5 Stunden auf 201°C erhitzt, während 312 Teile (4,39 Mol) Chlorgas unter der Oberfläche zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden auf 201-236°C unter einem Stickstoffstrom erhitzt und unter vermindertem Druck bei 203°C abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als das gewünschte Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel mit einer Verseifungsäquivalentzahl von 92 erhalten wird, die gemäß ASTM D-94 bestimmt wurde.

Beispiel A-5

Ein Gemisch aus 3000 Teilen (1,49 Mol) Polyisobuten ($M_n=2020$; $M_w=6049$) und 364 Teilen (3,71 Mol) Maleinsäureanhydrid wird 8 Stunden lang auf 220°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 170°C abgekühlt. Bei 170-190°C werden während 8 Stunden 105 Teile (1,48 Mol) Chlorgas unter der Oberfläche zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden auf 190°C unter einem Stickstoffstrom erhitzt und danach unter vermindertem Druck bei 190°C abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als das gewünschte Polyisobuten-substituierte Bernsteinsäure-Acylierungsmittel erhalten wird.

10

Beispiel A-6

Ein Gemisch aus 800 Teilen Polyisobuten gemäß den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung mit einem M_n -Wert von etwa 2000, 646 Teilen Mineralöl und 87 Teilen Maleinsäureanhydrid wird während 2,3 Stunden auf 179°C erhitzt. Bei 176-180°C werden 100 Teile Chlorgas während eines Zeitraums von 19 Stunden unter der Oberfläche zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 0,5 Stunden lang bei 180°C unter einem Stickstoffstrom abgestreift. Der Rückstand ist eine Öl-enthaltende Lösung des gewünschten Polyisobuten-substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels.

20

Beispiel A-7

Das Verfahren für Beispiel A-1 wird wiederholt, jedoch wird das Polyisobuten ($M_n=1845$; $M_w=5325$) äquimolar durch Polyisobuten ($M_n=1457$; $M_w=5808$) ersetzt.

25

Beispiel A-8

Das Verfahren für Beispiel A-1 wird wiederholt, jedoch wird das Polyisobuten ($M_n=1845$; $M_w=5325$) äquimolar durch Polyisobuten ($M_n=2510$; $M_w=5793$) ersetzt.

30

Beispiel A-9

Das Verfahren für Beispiel A-1 wird wiederholt, jedoch wird das Polyisobuten ($M_n=1845$; $M_w=5325$) äquimolar durch Polyisobuten ($M_n=3220$; $M_w=5660$) ersetzt.

Beispiel A-10

Ein Gemisch wird durch den Zusatz von 10,2 Teilen (0,25 Äquivalente) eines technischen Gemisches aus Ethylenpolyaminen mit etwa 3 bis etwa 10 Stickstoffatomen pro Molekül zu 113 Teilen Mineralöl und 161 Teilen (0,25 Äquivalente) des in Beispiel A-1 hergestellten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels bei 138°C hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden auf 150°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-11

Ein Gemisch wird durch den Zusatz von 57 Teilen (1,38 Äquivalente) eines technischen Gemisches aus Ethylenpolyaminen mit etwa 3 bis 10 Stickstoffatomen pro Molekül zu 1067 Teilen Mineralöl und 893 Teilen (1,38 Äquivalente) des in Beispiel A-2 hergestellten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels bei 140-145°C hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird während 3 Stunden auf 155°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-12

Ein Gemisch wird durch den Zusatz von 18,2 Teilen (0,433 Äquivalente) eines technischen Gemisches aus Ethylenpolyaminen mit etwa 3 bis 10 Stickstoffatomen pro Molekül zu 392 Teilen Mineralöl und 348 Teilen (0,52 Äquivalente) des in Beispiel A-2 hergestellten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels bei 140°C hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird während 1,8 Stunden auf 150°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-13

Ein Gemisch wird durch den Zusatz von 5500 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-7 hergestellten substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmittels zu 3000 Teilen Mineralöl und 236
5 Teilen eines technischen Gemisches aus Ethylenpolyaminen mit durchschnittlich etwa 3 bis 10 Stickstoffatomen pro Molekül bei 150°C über einen Zeitraum von 1 Stunde hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden auf 155-165°C erhitzt und dann unter einem Stickstoffstrom 1 Stunde lang bei 165°C abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als eine Öllösung des gewünschten Stickstoff-enthaltenden Produkts
10 erhalten wird.

Die Beispiele A-14 bis A-27 werden gemäß der allgemeinen Vorschrift aus Beispiel A-10 hergestellt.

Beispiel Nummer	Reaktant(en)	Verhältnis von substituierten Bernsteinsäure-Acylierungsmitteln zu den Reaktanten	Prozent Verdünnungsmittel
A-14	Pentaethylenhexamin ^a	1:2 Äquivalente	40%
A-15	Tris-(2-aminoethyl)-amin	2:1 Mol	50%
A-16	Imino-bis-(propyl)-amin	2:1 Mol	40%
A-17	Hexamethyldiamin	1:2 Mol	40%
A-18	1-(2-Aminoethyl)-2-methyl-2-imidazolin	1:1 Äquivalente	40%
A-19	N-Aminopropylpyrrolidon	1:1 Mol	40%
A-20	N,N-Dimethyl-1,3-propandi-amin	1:1 Äquivalente	40%
A-21	Ethylendiamin	1:4 Äquivalente	40%
A-22	1,3-Propandiamin	1:1 Mol	40%
A-23	2-Pyrrolidinon	1:1,1 Mol	20%
A-24	Harnstoff	1:0,625 Mol	50%
A-25	Diethylentriamin ^b	1:1 Mol	50%
A-26	Triethylenamin ^c	1:0,5 Mol	50%
A-27	Ethanolamin	1:1 Mol	45%

^a Ein technisches Gemisch aus Ethylenpolyaminen entsprechend in seiner empirischen Formel dem Pentaethylenhexamin.

5

^b Ein technisches Gemisch aus Ethylenpolyaminen entsprechend in seiner empirischen Formel dem Diethylentriamin.

10

^c Ein technisches Gemisch aus Ethylenpolyaminen entsprechend in seiner empirischen Formel dem Triethylentetramin.

Beispiel A-28

- 15 Ein Gemisch wird durch Zugabe von 31 Teilen Schwefelkohlenstoff zu 853 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-14 hergestellten Produkts über einen Zeitraum von 1,66 Stunden bei 113-145°C hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird 3,5 Stunden lang bei 145-152°C gehalten, dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-29

Ein Gemisch aus 62 Teilen Borsäure und 2720 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-10 her-
gestellten Produkts wird 6 Stunden lang unter einem Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt. Das
5 Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als Öllösung des gewünschten Bor-enthal-
tenden Produkts erhalten wird.

Beispiel A-30

10 Ein Oleyl ester der Borsäure wird durch Erhitzen eines äquimolaren Gemisches aus Oleylal-
kohol und Borsäure in Toluol unter Rückfluß hergestellt, während das Wasser azeotrop ent-
fernt wird. Das Reaktionsgemisch wird dann unter vermindertem Druck auf 150°C erhitzt,
und der Rückstand ist der Ester mit einem Borgehalt von 3,2% und einer Verseifungszahl
von 62. Ein Gemisch aus 344 Teilen des Esters und 2720 Teilen der Öllösung des in Bei-
15 spiel A-10 hergestellten Produkts wird während 6 Stunden auf 150°C erhitzt und anschlie-
ßend filtriert. Das Filtrat ist eine Öllösung des gewünschten Bor-enthaltenden Produkts.

Beispiel A-31

20 Bortrifluorid (34 Teile) wird bei 80°C über einen Zeitraum von 3 Stunden in 2190 Teile der
Öllösung des in Beispiel A-11 hergestellten Produkts eingeleitet. Das erhaltene Gemisch
wird 2 Stunden lang mit Stickstoff mit 70-80°C durchströmt, wobei der Rückstand als eine
Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

25

Beispiel A-32

Ein Gemisch aus 3420 Teilen der Öl-enthaltenden Lösung des in Beispiel A-12 hergestellten
Produkts und 53 Teilen Acrylnitril wird 1,25 Stunden lang bei 125-145°C und danach 3 Stun-
den lang bei 145°C unter Rückfluß erhitzt und danach unter vermindertem Druck bei 125°C
30 abgestreift. Der Rückstand ist eine Öllösung des gewünschten Produkts.

Beispiel A-33

Ein Gemisch wird durch Zugabe von 44 Teilen Ethylenoxid zu 1460 Teilen der Öllösung des
35 in Beispiel A-11 hergestellten Produkts über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 150°C herge-

stellt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang bei 150°C gehalten und dann filtriert, wobei das Filtrat als eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-34

5

Ein Gemisch aus 1160 Teilen der Öllösung des Produkts aus Beispiel A-10 und 73 Teilen Terephthalsäure wird auf 150-160°C erhitzt und dann filtriert. Das Filtrat ist eine Öllösung des gewünschten Produkts.

10

Beispiel A-35

Ein Phosphorsäuredecylester wird durch Zugabe von 1 Mol Phosphorpentoxid zu 3 Mol Decylalkohol bei einer Temperatur im Bereich von 32-55°C und nachfolgendem Erhitzen des Gemisches auf 60-63°C hergestellt, bis die Umsetzung abgeschlossen ist. Das Produkt ist ein Gemisch der Decylester der Phosphorsäure mit einem Phosphorgehalt von 9,9% und einer Säurezahl von 250 (Phenolphthalein-Indikator). Ein Gemisch aus 1750 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-10 hergestellten Produkts und 112 Teilen des vorstehenden Decylesters wird 1 Stunde auf 145-150°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

20

Beispiel A-36

Ein Gemisch aus 2920 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-11 hergestellten Produkts und 69 Teilen Thioharnstoff wird auf 80°C erhitzt und 2 Stunden lang bei 80°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann während 4 Stunden auf 150-155°C erhitzt, und während der letzten Stunde mit Stickstoff durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, wobei das Filtrat als Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

30

Beispiel A-37

Ein Gemisch aus 1460 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-11 hergestellten Produkts und 81 Teilen einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung wird 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck bei 150°C abgestreift. Der Rückstand ist eine Öllösung des gewünschten Produkts.

35

Beispiel A-38

- Ein Gemisch aus 1160 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-10 hergestellten Produkts und 67 Teilen Schwefelmonochlorid wird 1 Stunde lang unter Stickstoff auf 150°C erhitzt. Das Gemisch wird filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Schwefel-enthaltenden Produkts erhalten wird.

Beispiel A-39

- Ein Gemisch wird bei 60°C durch Zugabe von 11,5 Teilen Ameisensäure zu 1000 Teilen der Öllösung des in Beispiel A-11 hergestellten Produkts hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden auf 60-100°C und 1,75 Stunden auf 92-100°C erhitzt und dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Produkts erhalten wird.

Beispiel A-40

- Ein Kolben geeigneter Größe, der mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlaßrohr, einem Zugabetrichter und einer Dean-Stark-Falle/Abscheider ausgestattet ist, wird mit einem Gemisch von 2483 Teilen Acylierungsmittel (4,2 Äquivalente), wie in Beispiel A-3 beschrieben, und 1104 Teilen Öl beschickt. Dieses Gemisch wird auf 210°C erhitzt, während langsam Stickstoff durchgeleitet wird. Ethylenpolyaminsümpfe (134 Teile, 3,14 Äquivalente) werden langsam über einen Zeitraum von 1 Stunde bei dieser Temperatur zugesetzt. Die Temperatur wird 3 Stunden lang bei etwa 210°C gehalten und dann werden 3688 Teile Öl zugesetzt, um die Temperatur auf 125°C abzusenken. Nachdem das Gemisch 17,5 Stunden lang bei 138°C gehalten wurde, wird es durch Kieselgur filtriert, um eine 65%ige Öllösung der gewünschten acylierten Aminsümpfe bereitzustellen.

- Komponente (B) zur erfindungsgemäßen Verwendung in Dieselschmiermitteln ist mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung. Diese Komponente gehört zu den bekannten Metall-enthaltenden Zusammensetzungen, die verschiedentlich mit den Ausdrücken "basische", "superbasifizierte" und "überbasifizierte" Salze oder Komplexe bezeichnet werden. Das Verfahren für ihre Herstellung wird allgemein als "Überbasifizierung" bezeichnet. Der Begriff "Metallverhältnis" wird oft verwendet, um die Menge des Metalls in diesen Salzen oder Komplexen relativ zur Menge des organischen Anions zu definieren, und er wird als das Verhältnis der

Äquivalentzahl davon definiert, die aufgrund der gewöhnlichen Stöchiometrie der beteiligten Komponenten in einem normalen Salz vorhanden sein würde.

Das basische Alkali- oder Erdalkalimetallsalz (B) zur erfindungsgemäßen Verwendung in Dieselschmiermitteln schließt Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumsalze ein. Obwohl die Gegenwart eines basischen Detergens wichtig zur Kontrolle der Viskositätssteigerung in Diesölen ist, hängt die Wirksamkeit des Detergens nicht nur von der vorhandenen Menge ab, sondern auch von dem in dem Detergens enthaltenen speziellen Metallsalz. So werden also dieselben Äquivalente (ausgedrückt als TBN oder Gesamtbasenzahl) eines Calciumdetergens nicht dasselbe Leistungsniveau wie ein Natriumdetergens ergeben. Die am besten geeigneten Salze sind Natrium-, Kalium- und Bariumsalze. Allerdings sind die Bariumsalze aufgrund der möglichen Toxizität nicht die erste Wahl. Natrium- und Kaliumsalze können möglicherweise Schwierigkeiten bereiten, da beim Betrieb von Dieselfahrzeugflotten das Öl oft analysiert wird, und Spuren an Natrium oder Kalium im Öl oft als Zeichen eines Kühlmittelabflusses in das Öl gedeutet werden. Demgemäß ist das bevorzugte Salz das Calciumsalz. Obwohl Calciumsalze ein gutes Leistungsniveau in der vorliegenden Erfindung bereitstellen, wirken sie nicht so gut, wie die Natrium-, Kalium- oder Bariumsalze wirken würden. Magnesiumdetergenzien sind weniger wirksam.

Die am besten geeigneten sauren organischen Verbindungen sind Schwefel-enthaltende Säuren, Carbonsäuren, organische Phosphor-enthaltende Säuren und Phenole.

Die Schwefel-enthaltenden Säuren schließen Sulfon-, Sulfamin-, Thiosulfon-, Sulfin-, Sulfen-, Partialesterschwefel-, schweflige Säuren und Thioschwefelsäuren ein. Im allgemeinen ist die Schwefel-enthaltende Säure eine Sulfonsäure.

Die Sulfonsäuren sind als Säureteil der Komponente (B) zur erfindungsgemäßen Verwendung in Dieselschmiermitteln bevorzugt. Sie schließen Sulfonsäuren mit den Formeln $R^1(SO_3H)_x$ und $(R^2)_xT(SO_3H)_y$ ein. In diesen Formeln ist R^1 ein aliphatischer oder aliphatisch-substituierter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff oder im wesentlichen Kohlenwasserstoffrest, der frei von acetylenischer Ungesättigtheit ist und bis zu 60 Kohlenstoffatome enthält. Wenn der Rest R^1 aliphatisch ist, enthält er gewöhnlich mindestens 15 Kohlenstoffatome; wenn er ein aliphatisch-substituierter cycloaliphatischer Rest ist, enthalten die aliphatischen Substituenten gewöhnlich insgesamt mindestens 12 Kohlenstoffatome. Beispiele für R^1 sind Alkyl-, Alkenyl- und Alkoxyalkylreste sowie aliphatisch-substituierte cycloaliphatische Reste, wobei die aliphatischen Substituenten Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Carboxyalkyl-

substituenten und ähnliche sind. Im allgemeinen leitet sich der cycloaliphatische Kern von einem Cycloalkan oder einem Cycloalken wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclohexen oder Cyclopenten ab. Spezielle Beispiele für R^1 sind Cetylcylohexyl-, Laurylcyclohexyl-, Cetyl-oxyethyl-, Octadecenylreste, abgeleitet von Petroleum, gesättigtem und ungesättigtem Paraffinwachs und Olefinpolymeren einschließlich polymerisierter Monoolefine und Diolefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen pro olefinischer Monomereinheit. R^1 kann auch andere Substituenten enthalten wie Phenyl-, Cycloalkyl-, Hydroxy-, Mercapto-, Halogen-, Nitro-, Amino-, Nitroso-, Niederalkyl-, Niederalkylmercapto-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Oxo- oder Thiogruppen oder unterbrechende Gruppen wie -NH-, -O- oder -S-, solange deren wesentlicher Kohlenwasserstoffcharakter nicht zerstört wird.

Der Rest R^2 ist im allgemeinen ein Kohlenwasserstoff oder ein aus im wesentlichen Kohlenwasserstoff bestehender Rest, der frei von acetylenischer Ungesättigkeit ist und 4 bis 60 aliphatische Kohlenstoffatome enthält, vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest wie ein Alkyl- oder Alkenylrest. R^2 kann aber auch Substituenten oder unterbrechende Gruppen wie die vorstehend aufgezählten enthalten, mit der Maßgabe, daß sein wesentlicher Kohlenwasserstoffcharakter erhalten bleibt. Im allgemeinen tragen in R^1 oder R^2 vorhandene Nicht-Kohlenstoffatome nicht mehr als 10% zu dem Gesamtgewicht davon bei.

T ist ein cyclischer Kern, der von einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Naphthalin, Anthracen oder Biphenyl oder von einer heterocyclischen Verbindung wie Pyridin, Indol oder Isoindol abgeleitet ist. Gewöhnlich ist T ein aromatischer Kohlenwasserstoffkern, insbesondere ein Benzol- oder Naphthalinkern.

Das tiefgestellte x hat einen Wert von mindestens 1 und im allgemeinen einen Wert von 1 bis 3. Die tiefgestellten r und y haben einen durchschnittlichen Wert von etwa 1 bis 4 pro Molekül und haben im allgemeinen ebenfalls den Wert 1.

Nachstehend sind spezielle Beispiele von Sulfonsäuren angegeben, die zur Herstellung der Salze (B) geeignet sind. Diese Beispiele dienen der Veranschaulichung der als Komponenten (B) geeigneten Salze solcher Sulfonsäuren. Es ist also beabsichtigt, daß für jede aufgezählte Sulfonsäure ihre korrespondierenden basischen Alkalimetallsalze ebenfalls als veranschaulicht gelten können. (Dasselbe gilt für die Liste der anderen sauren Materialien, die nachstehend aufgeführt sind, d.h. die Carbonsäuren, Phosphor-enthaltenden Säuren und Phenole.) Solche Sulfonsäuren schließen Mahagonisulfonsäuren, Bright-Stock-Sulfonsäuren, Petrolatsulfonsäuren, Mono- und Polywachs-substituierte Naphthalinsulfonsäuren,

Cetylchlorbenzolsulfonsäuren, Cetylphenolsulfonsäuren, Cetylphenoldisulfidsulfonsäuren, Cetoxyacrylbenzolsulfonsäuren, Dicylthianthrensulfonsäuren, Dilaurylbetanaphtholsulfonsäuren, Dicaprylnitronaphthalinsulfonsäuren, gesättigte Paraffinwachs-Sulfonsäuren, ungesättigte Paraffinwachs-Sulfonsäuren, Hydroxy-substituierte Paraffinwachs-Sulfonsäuren, Tetrakisobutylensulfonsäuren, Tetraamylensulfonsäuren, Chlor-substituierte Paraffinwachs-Sulfonsäuren, Nitroso-substituierte Paraffinwachs-Sulfonsäuren, Petroleumnaphthensulfonsäuren, Cetylcyclopentylsulfonsäuren, Laurylcyclohexylsulfonsäuren, Mono- und Polywachs-substituierte Cyclohexylsulfonsäuren, p-Dodecylbenzolsulfonsäuren, "Dimeralkylat"-Sulfonsäuren und ähnliche ein.

10

Alkyl-substituierte Benzolsulfonsäuren, wobei der Alkylrest mindestens 8 Kohlenstoffatome enthält, einschließlich Dodecylbenzol"sumpf"sulfonsäuren sind besonders geeignet. Die letzteren sind Säuren, die vom Benzol abgeleitet sind, das mit Propylentetrameren oder Isobutentrimeren alkyliert wurde, um 1, 2, 3 oder mehr verzweigte C₁₂-Substituenten am Benzolring einzuführen. Dodecylbenzolsümpfe, prinzipiell Gemische aus Mono- und Didodecylbenzolen, sind als Nebenprodukte der Herstellung von Haushaltsdetergenzien erhältlich. Ähnliche Produkte, die aus Alkylierungssümpfen erhalten werden, die während der Herstellung von linearen Alkylsulfonaten (LAS) gebildet wurden, sind ebenfalls beim Herstellen der erfindungsgemäß verwendeten Sulfonate geeignet.

20

Die Herstellung von Sulfonaten aus Nebenprodukten der Detergenzienherstellung durch Umsetzung mit z.B. SO₃ ist bekannt; vgl. z.B. den Artikel "Sulfonates" in Kirk Othmers "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Bd. 19, Seite 291ff, Hrsg. John Wiley & Sons, N.Y. (1969).

25

Andere basische Sulfonatsalze und Verfahren für ihre Herstellung sind in den nachstehenden US-PSen beschrieben: 2,174,110, 2,202,781, 2,239,974, 2,319,121, 2,337,552, 3,488,284, 3,595,790 und 3,798,012.

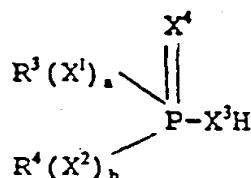
30

Geeignete Carbonsäuren schließen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische ein- und mehrbasische Carbonsäuren ohne acetylenische Ungesättigtheit ein, einschließlich Naphthensäuren, Alkyl- oder Alkenyl-substituierte Cyclopentansäuren, Alkyl- oder Alkenyl-substituierte Cyclohexansäuren und Alkyl- oder Alkenyl-substituierte aromatische Carbonsäuren. Die aliphatischen Säuren enthalten im allgemeinen 8 bis 50 und vorzugsweise 12 bis 25 Kohlenstoffatome. Die cycloaliphatischen und aliphatischen Carbonsäuren sind bevorzugt und sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Spezielle Beispiele schließen 2-Ethylhexan-

35

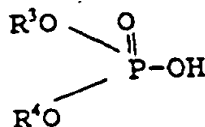
säure, Linolensäure, Propylentetramer-substituierte Maleinsäure, Behensäure, Isostearinsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Palmitoleinsäure, Linolensäure, Laurinsäure, Ölsäure, Rizinusölsäure, Undecansäure, Dioctylcyclopentancarbonsäure, Myristinsäure, Dilauryl-decahydronaphthalincarbonsäure, Stearyl-octahydroindencarbonsäure, Palmitinsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, Säuren, die durch Oxidation von Petrolat oder Kohlenwasserstoffwachsen gebildet werden, und käufliche Gemische aus zwei oder mehr Carbonsäuren wie Tallölsäuren, Harzsäuren und ähnliche.

Die pentavalenten Phosphorsäuren, die zur Herstellung der Komponente (B) verwendet werden können, haben die Formel



in der jeder Rest R^3 und R^4 ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoff oder ein im wesentlichen aus Kohlenwasserstoff bestehender Rest mit vorzugsweise 4 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, wobei mindestens einer der Reste R^3 und R^4 ein Kohlenwasserstoff oder ein im wesentlichen aus Kohlenwasserstoff bestehender Rest ist; jeder der Reste X^1 , X^2 , X^3 und X^4 ist Sauerstoff oder Schwefel, und a und b haben jeweils den Wert 0 oder 1. Daher ist ersichtlich, daß die Phosphorsäure eine Organophosphor-, Phosphon- oder Phosphinsäure oder ein Thioanaloges einer dieser drei Säuren sein kann.

Die Phosphorsäuren können die Formel



haben, in der der Rest R^3 eine Phenylgruppe oder (vorzugsweise) ein Alkylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen und R^4 ein Wasserstoffatom oder eine ähnliche Phenyl- oder Alkylgruppe ist. Gemische solcher Phosphorsäuren werden oft aufgrund ihrer einfachen Herstellung bevorzugt.

Komponente (B) kann auch aus Phenolen hergestellt werden, d.h. Verbindungen, die eine Hydroxygruppe, die direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist, enthalten. So wie der

Begriff "Phenol" hier verwendet wird, schließt er Verbindungen mit mehr als einer an einen aromatischen Ring gebundenen Hydroxygruppe wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon ein. Er schließt auch Alkylphenole wie die Kresole und Ethylphenole sowie Alkenylphenole ein. Bevorzugt sind Phenole mit mindestens einem Alkylsubstituenten mit 3 bis 100 und insbesondere 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, wie Heptylphenol, Octylphenol, Dodecylphenol, Tetrapropen-alkyliertes Phenol, Octadecylphenol und Polybutenylphenole. Phenole mit mehr als einem Alkylsubstituenten können auch verwendet werden, aber die Monoalkylphenole sind aufgrund ihrer Verfügbarkeit und leichten Herstellung bevorzugt.

- 10 Ebenso geeignet sind Kondensationsprodukte der vorstehend beschriebenen Phenole mit mindestens einem niederen Aldehyd oder Keton, wobei der Begriff "nieder" Aldehyde und Ketone mit nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Geeignete Aldehyde schließen Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, die Butyraldehyd, die Valeraldehyd und Benzaldehyd ein. Ebenfalls geeignet sind Aldehyd-bildende Reagenzien wie Paraformaldehyd, Trioxan, Methylol, Methyl-Formcel und Paraldehyd. Formaldehyd und die Formaldehyd-bildenden Reagenzien sind besonders bevorzugt.
- 15

Das Äquivalentgewicht der sauren organischen Verbindung ist ihr Molekulargewicht geteilt durch die Anzahl an im Molekül vorhandenen sauren Gruppen (d.h. Sulfonsäure-, Carboxy- oder saure Hydroxygruppen).

20

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Alkalimetallsalze (B) basische Alkalimetallsalze mit Metallverhältnissen von mindestens 2 und allgemeiner von 4 bis 40, vorzugsweise von 6 bis 30 und insbesondere bevorzugt von 8 bis 24.

25

In einer anderen und ebenfalls bevorzugten Ausführungsform sind die basischen Salze (B) öllösliche Dispersionen, die hergestellt werden durch In-Kontakt-Bringen über einen für die Ausbildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Zeitraum und bei einer Temperatur zwischen der Erstarrungstemperatur des Reaktionsgemisches und seiner Zersetzungstemperatur von:

30

(B-1) mindestens einem sauren gasförmigen Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid, mit

35 (B-2) einem Reaktionsgemisch, umfassend

(B-2-a) mindestens eine öllösliche Sulfonsäure oder einem Derivat davon, das eine Überbasifizierung zuläßt;

5 (B-2-b) mindestens eine Alkali- oder Erdalkalimetall- oder basische Alkalimetallverbindung;

(B-2-c) mindestens einen niederen aliphatischen Alkohol, ein Alkylphenol oder ein geschwefeltes Alkylphenol; und

10 (B-2-d) mindestens eine öllösliche Carbonsäure oder ein funktionelles Derivat davon. Wenn (B-2-c) ein Alkylphenol oder ein geschwefeltes Alkylphenol ist, dann ist die Komponente (B-2-d) eine gegebenenfalls einzusetzende Komponente. Ein geeignetes basisches Sulfonsäuresalz kann mit oder ohne die Carbonsäure in dem Gemisch (B-2) hergestellt werden.

15

Das Reagenz (B-1) ist mindestens ein saures gasförmiges Material, das Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxid sein kann; Gemische dieser Gase sind ebenfalls zweckmäßig. Kohlendioxid wird bevorzugt.

20 Wie vorstehend erwähnt, ist das Reagenz (B-2) im allgemeinen ein Gemisch, enthaltend mindestens 4 Komponenten, von denen die Komponente (B-2-a) mindestens eine öllösliche Sulfonsäure, wie vorstehend definiert, oder ein Derivat davon, das eine Überbasifizierung zuläßt, ist. Gemische aus Sulfonsäuren und/oder ihren Derivaten können auch verwendet werden. Sulfonsäurederivate, die überbasifiziert werden können, schließen ihre Metallsalze, insbesondere die Erdalkali-, Zink- und Bleisalze ein sowie Ammonium- und Aminsalze (z.B. die Ethylamin-, Butylamin- und Ethylenpolyaminsalze) und Ester wie die Ethyl-, Butyl- und Glycerinester.

30 Die Komponente (B-2-b) ist mindestens eine Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung oder eine basische Verbindung davon. Beispiele für basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen sind die Hydroxide, Alkoxide (typischerweise die, deren Alkoxygruppe bis zu 10 und vorzugsweise bis zu 7 Kohlenstoffatome enthält), Hydride und Amide. Daher schließen geeignete basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumoxid, Bariumhydroxid, Natriumpropoxid, Lithiummethoxid, Kaliummethoxid, Natriumbutoxid, 35 Magnesiummethoxid, Calciummethoxid, Bariumethoxid, Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kalium-

hydrid, Calciumhydrid, Lithiumamid, Natriumamid, Calciumamid und Kaliumamid ein. Besonders bevorzugt sind Natriumhydroxid und niedere Natriumalkoxide (d.h. mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen). Die Erdalkalimetalloxide und -hydroxide sind die bevorzugten Erdalkalimetallverbindungen. Das Äquivalentgewicht der Komponente (B-2-b) ist für die Zwecke dieser Erfindung für die einwertigen Alkalimetalle gleich ihrem Molekulargewicht und für die zweiwertigen Erdalkalimetalle die Hälfte des Molekulargewichts.

Die Komponente (B-2-c) kann mindestens ein niederer aliphatischer Alkohol, vorzugsweise ein einwertiger oder zweiwertiger Alkohol sein. Beispiele für Alkohole sind Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Hexanol, Isopropanol, Isobutanol, 2-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,5-Pentandiol. Der Alkohol kann auch ein Glykolether wie Methyl-Cellosolve sein. Methanol, Ethanol und Propanol sind die bevorzugten Alkohole, wobei Methanol besonders bevorzugt ist.

Die Komponente (B-2-c) kann auch mindestens ein Alkylphenol oder ein geschwefeltes Alkylphenol sein. Die geschwefelten Alkylphenole sind bevorzugt, insbesondere wenn (B-2-b) eine Kaliumverbindung oder eine basische Kaliumverbindung wie Kaliumhydroxid ist. So wie der Begriff "Phenol" hier verwendet wird, schließt er Verbindungen mit mehr als einer an einem aromatischen Ring gebundenen Hydroxygruppe ein, und der aromatische Ring kann ein Benzyl- oder Naphthylring sein. Der Begriff "Alkylphenol" schließt mono- und dialkylierte Phenole ein, bei denen jeder Alkylsubstituent 6 bis 100 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 50 Kohlenstoffatome enthält.

Beispiele für Alkylphenole sind Heptylphenole, Octylphenole, Decylphenole, Dodecylphenole, Polypropylen (M.W. etwa 150)-substituierte Phenole, Polyisobuten (M.W. etwa 1200)-substituierte Phenole und Cyclohexylphenole.

Ebenfalls geeignet sind Kondensationsprodukte der vorstehend beschriebenen Phenole mit mindestens einem niederen Aldehyd oder Keton, wobei der Begriff "nieder" Aldehyde und Ketone mit nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Geeignete Aldehyde schließen Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, die Butyraldehyd, die Valeraldehyd und Benzaldehyd ein. Ebenfalls geeignet sind Aldehyd-bildende Reagenzien wie Paraformaldehyd, Trioxan, Methylol, Methyl-Formcel und Paraldehyd. Formaldehyd und die Formaldehyd-bildenden Reagenzien sind besonders bevorzugt.

Die geschwefelten Alkylphenole schließen Phenolsulfide, Disulfide oder Polysulfide ein. Die geschwefelten Phenole können aus einem geeigneten Alkylphenol mittels bekannter Verfahren hergestellt werden, und viele geschwefelten Phenole sind käuflich. Die geschwefelten Alkylphenole können durch Umsetzen eines Alkylphenols mit elementarem Schwefel und/oder einem Schwefelmonohalogenid (z.B. Schwefelmonochlorid) hergestellt werden. Diese Umsetzung kann in Gegenwart von überschüssiger Base durchgeführt werden, wobei die Salze des Gemisches aus Sulfiden, Disulfiden oder Polysulfiden erzeugt werden, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen hergestellt werden können. Das aus dieser Umsetzung erhaltene Produkt wird in der Herstellung der erfindungsgemäßen Komponente (B-2) verwendet. Die US-PSen 2,971,940 und 4,309,293 beschreiben verschiedene geschwefelte Phenole, die als Beispiele für die Komponente (B-2-c) dienen.

Die nachstehenden nicht-beschränkenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von Alkylphenolen und geschwefelten Alkylphenolen, die als Komponente (B-2-c) verwendet werden können.

Beispiel I

Während die Temperatur bei 55°C gehalten wird, werden 100 Teile Phenol und 68 Teile sulfonierter Polystyrol-Katalysator (vertrieben als Amberlyst-15 von der Firma Rohm und Haas) in einen Reaktor eingefüllt, der mit einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer und einem unter der Flüssigkeitsoberfläche liegenden Gaseinlaßrohr ausgestattet ist. Der Reaktorinhalt wird dann 2 Stunden auf 120°C unter einem Stickstoffstrom erhitzt. Propylentetramer (1232 Teile) wird eingefüllt, und das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 120°C gerührt. Das Rühren wird beendet, und der Ansatz wird 0,5 Stunden stehen gelassen. Das rohe überstehende Reaktionsgemisch wird filtriert und unter vermindertem Druck abgestreift, bis maximal 0,5% Propylentetramer-Rückstand verbleiben.

Beispiel II

Benzol (217 Teile) wird bei 38°C zu Phenol (324 Teile, 3,45 Mol) zugesetzt und das Gemisch wird auf 47°C erhitzt. Während eines Zeitraums von einer halben Stunde wird bei 38-52°C Bortrifluorid (8,8 Teile, 0,13 Mol) in das Gemisch eingeleitet. Polyisobuten (1000 Teile, 1,0 Mol), das aus der Polymerisation von C₄-Monomeren, die hauptsächlich aus Isobutylen bestehen, erhalten wird, wird über einen Zeitraum von 3,5 Stunden bei 52-58°C dem Gemisch zugesetzt. Das Gemisch wird eine weitere Stunde bei 52°C gehalten. Eine 26%ige

Lösung von wäßrigem Ammoniak (15 Teile) wird zugesetzt und das Gemisch wird über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Das Gemisch wird dann filtriert, und das Filtrat ist das gewünschte rohe Polyisobuten-substituierte Phenol. Dieses Zwischenprodukt wird durch Erhitzen von 1465 Teilen auf 167°C abgestreift, und der Druck wird auf 1,3 kPa (10 mm) reduziert, während das Material in einem Zeitraum von 6 Stunden auf 218°C erhitzt wird. Als Rückstand wird das abgestreifte Polyisobuten-substituierte Phenol (Mn=885) in 64% Ausbeute erhalten.

Beispiel III

10

Ein mit einem Rührer, Kühler, Thermometer und unter der Flüssigkeitsoberfläche liegendem Einlaßrohr ausgestatteter Reaktor wird mit 1000 Teilen des Reaktionsprodukts aus Beispiel I beschickt. Die Temperatur wird auf 48-49°C eingestellt, und 319 Teile Schwefeldichlorid werden zugesetzt, während die Temperatur unter 60°C gehalten wird. Der Ansatz wird dann unter einem Stickstoffstrom auf 88-93°C erhitzt, bis die Säurezahl (unter Verwendung des Indikators Bromphenolblau) niedriger als 4,0 ist. Dann werden 400 Teile Verdünnungsöl zugesetzt und das Gemisch wird gründlich durchgemischt.

Beispiel IV

20

Gemäß dem Verfahren in Beispiel III werden 1000 Teile des Reaktionsprodukts aus Beispiel I mit 175 Teilen Schwefeldichlorid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 400 Teilen Verdünnungsöl verdünnt.

Beispiel V

25

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel III werden 1000 Teile des Reaktionsprodukts aus Beispiel I mit 319 Teilen Schwefeldichlorid umgesetzt. Zu dem Reaktionsprodukt wird Verdünnungsöl (788 Teile) zugesetzt, und die Komponenten werden gründlich gemischt.

30

Beispiel VI

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel IV werden 1000 Teile des Reaktionsprodukts aus Beispiel II mit 44 Teilen Schwefeldichlorid umgesetzt, um das geschwefelte Phenol herzustellen.

35

Beispiel VII

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel V werden 1000 Teile des Reaktionsprodukts aus Beispiel II mit 80 Teilen Schwefeldichlorid umgesetzt.

5

Das Äquivalentgewicht der Komponente (B-2-c) ist ihr Molekulargewicht geteilt durch die Anzahl an Hydroxygruppen pro Molekül.

10

Komponente (B-2-d) ist mindestens eine öllösliche Carbonsäure, wie vorstehend beschrieben, oder ein funktionelles Derivat davon. Besonders geeignete Carbonsäuren besitzen die Formel $R^5(COOH)_n$, worin n eine ganze Zahl mit dem Wert 1 bis 6 und vorzugsweise 1 oder 2 und R^5 ein gesättigter oder im wesentlichen gesättigter aliphatischer Rest (vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest) mit mindestens 8 aliphatischen Kohlenstoffatomen ist. Abhängig vom Wert von n wird R^5 ein monovalenter bis hexavalenter Rest sein.

15

R^5 kann Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten enthalten, mit der Maßgabe, daß sie nicht wesentlich seinen Kohlenwasserstoffcharakter ändern. Solche Substituenten sind vorzugsweise in Mengen von nicht mehr als 20 Gew.-% vorhanden. Beispiele für Substituenten sind Nicht-Kohlenwasserstoffsubstituenten, die vorstehend in Bezug auf die Komponente (B-2-a) aufgezählt wurden. R^5 kann auch bis zu maximal 5% olefinisch ungesättigt sein und vorzugsweise nicht mehr als 2% olefinische Bindungen enthalten, auf der Basis der Gesamtzahl der vorliegenden kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^5 ist gewöhnlich 8 bis 700 in Abhängigkeit der Herkunft von R^5 . Wie nachstehend erläutert wird, wird eine bevorzugte Reihe an Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten hergestellt durch Umsetzen eines olefinischen Polymers oder eines halogenierten olefinischen Polymers mit einer alpha,beta-ungesättigten Säure oder ihrem Anhydrid wie Acryl-, Methacryl-, Malein- oder Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid, um die entsprechende substituierte Säure oder ihr Derivat auszubilden. Die R^5 -Reste in diesen Produkte haben ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 150 bis 10.000 und gewöhnlich von 700 bis 5000, wie es z.B. mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.

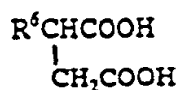
25

30

Die Monocarbonsäuren, die als Komponente (B-2-d) verwendet werden können, haben die Formel R^5COOH . Beispiele für solche Säuren sind Capryl-, Caprin-, Palmitin-, Stearin-, Isostearin-, Linol- und Behensäuren. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Monocarbonsäuren wird durch Umsetzen eines halogenierten Olefinpolymers wie ein chloriertes Polybuten mit Acryl- oder Methacrylsäure hergestellt.

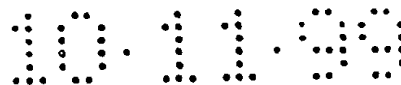
35

Geeignete Dicarbonsäuren schließen die substituierten Bernsteinsäuren mit der Formel



5

- ein, in der der Rest R^6 dem vorstehend angegebenen Rest R^5 entspricht. R^6 kann ein Olefinpolymer-abgeleiteter Rest sein, der durch Polymerisation von Monomeren wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen und 3-Hexen gebildet wurde. R^6
- 10 kann auch aus einer im wesentlichen gesättigten Erdölfraktion mit hohem Molekulargewicht stammen. Die Kohlenwasserstoff-substituierten Bernsteinsäuren und ihre Derivate stellen die am meisten bevorzugte Klasse von Carbonsäuren für die Verwendung als Komponente (B-2-d) dar.
- 15 Die vorstehend beschriebenen Carbonsäure-Klassen, die von Olefinpolymeren abgeleitet sind, und ihre Derivate sind bekannt, und Verfahren für ihre Herstellung sowie repräsentative Beispiele der für die vorliegende Erfindung geeigneten Arten werden genau in einer Anzahl von US-Patentschriften beschrieben.
- 20 Funktionelle Derivate der vorstehend erläuterten Säuren, die als Komponente (B-2-d) verwendet werden können, schließen die Anhydride, Ester, Amide, Imide, Amidine und Metall- oder Ammoniumsalze ein. Die Reaktionsprodukte von Olefinpolymer-substituierten Bernsteinsäuren und Mono- oder Polyaminen, insbesondere Polyalkylenpolyaminen mit bis zu 10 Aminostickstoffatomen sind besonders geeignet. Diese Reaktionsprodukte umfassen im
- 25 allgemeinen Gemische von einem oder mehreren Amiden, Imiden und Amidinen. Die Reaktionsprodukte von Polyethylenaminen mit bis zu 10 Stickstoffatomen und Polybuten-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid, worin der Polybutenrest vornehmlich Isobuteneinheiten umfaßt, sind besonders zweckmäßig. In dieser Gruppe der funktionellen Derivate sind die Zusammensetzungen eingeschlossen, die durch Nachbehandlung der Amin-Anhydrid-Reak-
- 30 tionsprodukte mit Schwefelkohlenstoff, Borverbindungen, Nitrilen, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Alkylenoxiden oder ähnlichen hergestellt werden. Die Halb-Amide, Halb-Metallsalz- und Halb-Ester, Halb-Metallsalzderivate solcher substituierten Bernsteinsäuren sind ebenfalls geeignet.
- 35 Ebenfalls zweckmäßig sind die Ester, die durch Umsetzen der substituierten Säuren oder Anhydride mit einer Mono- oder Polyhydroxyverbindung wie einem aliphatischen Alkohol



oder Phenol hergestellt werden. Bevorzugt sind die Ester von Olefinpolymer-substituierten Bernsteinsäuren oder Anhydriden und mehrwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 10 Hydroxygruppen und bis zu 40 aliphatischen Kohlenstoffatomen. Diese Klasse von Alkoholen schließt Ethylenglykol, Glycerin, Sorbit, Pentaerythrit, Polyethylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N'-Di-(hydroxyethyl)-ethylendiamin und ähnliche ein. Wenn der Alkohol reaktive Aminofunktionen enthält, kann das Reaktionsprodukt Produkte umfassen, die aus der Umsetzung der Säuregruppe mit sowohl den Hydroxy- als auch den Aminofunktionen resultieren. Daher kann dieses Reaktionsgemisch Halb-Ester, Halb-Amide, Ester, Amide und Imide einschließen.

Das Verhältnis der Äquivalente der Bestandteile von Reagenz (B-2) kann in einem weiten Bereich variieren. Im allgemeinen ist das Verhältnis von Komponente (B-2-b) zu (B-2-a) mindestens 4:1 und gewöhnlich nicht mehr als 40:1, vorzugsweise zwischen 6:1 und 30:1 und besonders bevorzugt zwischen 8:1 und 25:1. Obwohl dieses Verhältnis manchmal 40:1 übersteigen kann, wird ein solcher Überschuß gewöhnlich keine Vorteile bringen.

Das Verhältnis der Äquivalente der Komponente (B-2-c) zu Komponente (B-2-a) liegt zwischen 1:20 und 80:1 und vorzugsweise zwischen 2:1 und 50:1. Wie vorstehend erwähnt, ist der Einschluß der Carbonsäure (B-2-d) gegebenenfalls, wenn die Komponente (B-2-c) ein Alkylphenol oder geschwefeltes Alkylphenol ist. Wenn die Carbonsäure in dem Gemisch vorhanden ist, ist das Verhältnis der Äquivalente der Komponente (B-2-d) zu Komponente (B-2-a) im allgemeinen von 1:1 bis 1:20 und vorzugsweise von 1:2 bis 1:10.

Die Reagenzien (B-1) und (B-2) werden im allgemeinen solange miteinander in Kontakt gebracht, bis keine weitere Umsetzung zwischen den beiden feststellbar ist oder bis die Umsetzung im wesentlichen beendet ist. Obwohl es gewöhnlich bevorzugt ist, daß die Umsetzung fortgeführt wird, bis kein weiteres überbasifiziertes Produkt gebildet wird, können geeignete Dispersionen auch hergestellt werden, wenn der Kontakt zwischen den Reagenzien (B-1) und (B-2) für einen Zeitraum aufrecht erhalten wird, der ausreicht, um 70% des Reagenzes (B-1), in Bezug auf die Menge, die erforderlich wäre, wenn man die Umsetzung bis zu ihrem Abschluß fortführen würde.

Der Punkt, an dem die Umsetzung abgeschlossen ist, kann durch ein herkömmliches Verfahren bestimmt werden. Ein solches Verfahren ist die Bestimmung der Gasmenge (Reagenz (B-1)), die in die Lösung eintritt und das Gemisch wieder verläßt; die Umsetzung kann als im wesentlichen abgeschlossen bezeichnet werden, wenn die Menge, die das Gemisch

verläßt, 90-100% der Menge ist, die in das Gemisch eingeleitet wird. Diese Mengen werden einfach durch die Verwendung von geeichten Einlaß- und Auslaßventilen bestimmt.

5 Wenn (B-2-c) ein Alkohol ist, ist die Reaktionstemperatur nicht entscheidend. Im allgemeinen wird sie zwischen der Erstarrungstemperatur des Gemisches und seiner Zersetzungstemperatur (d.h. der niedrigsten Zersetzungstemperatur einer der Komponenten) liegen. Gewöhnlich wird die Temperatur 25°C bis 200°C und vorzugsweise 50°C bis 150°C betragen. Die Reagenzien (B-1) und (B-2) werden zweckmäßig bei der Rückflußtemperatur des Gemisches in Kontakt gebracht. Diese Temperatur wird offensichtlich von den Siedepunkten der
10 verschiedenen Komponenten abhängen; daher wird, wenn Methanol als Komponente (B-2-c) verwendet wird, die Kontakttemperatur bei oder unter der Rückflußtemperatur von Methanol liegen.

15 Wenn das Reagenz (B-2-c) ein Alkylphenol oder ein geschwefeltes Alkylphenol ist, muß die Reaktionstemperatur bei oder über der Temperatur des Wasser-Verdünnungsmittel-Azeotrops liegen, so daß das während der Umsetzung gebildete Wasser entfernt werden kann. Daher wird das Verdünnungsmittel in solchen Fällen im allgemeinen eine flüchtige organische Flüssigkeit wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sein. Beispiele solcher Verdünnungsmittel schließen Heptan, Decan, Toluol, Xylol, usw. ein.

20

Die Umsetzung wird gewöhnlich bei Atmosphärendruck durchgeführt, obwohl ein Überdruck oft die Umsetzung beschleunigt und einen optimalen Verbrauch des Reagenzes (B-1) fördert. Das Verfahren kann auch bei vermindertem Druck durchgeführt werden, aber dies wird aus offensichtlichen praktischen Gründen selten durchgeführt.

25

Die Umsetzung wird gewöhnlich in Gegenwart eines im wesentlichen inerten, gewöhnlich flüssigen organischen Verdünnungsmittels durchgeführt, das sowohl als Dispersions- als auch als Reaktionsmedium dient. Dieses Verdünnungsmittel wird mindestens 10% des Gesamtgewichts des Reaktionsgemisches umfassen. Gewöhnlich wird es 80 Gew.-% nicht
30 übersteigen, und es beträgt vorzugsweise 30-70% des Reaktionsgemisches.

Obwohl eine Vielzahl von Verdünnungsmitteln verwendet werden kann, wird vorzugsweise ein Verdünnungsmittel, das in Schmieröl löslich ist, verwendet. Gewöhnlich umfaßt das Verdünnungsmittel selbst ein niedrig viskoses Schmieröl.

35

Andere organische Verdünnungsmittel können entweder allein oder in Kombination mit Schmieröl verwendet werden. Bevorzugte Verdünnungsmittel für diesen Zweck schließen die aromatischen Kohlenwasserstoff ein wie Benzol, Toluol und Xylol, halogenierte Derivate davon wie Chlorbenzol, niedrig siedende Erdöldestillate wie Petrolether und verschiedene Naphtha-Fractionen, gewöhnlich flüssige aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan, Hexen, Cyclohexen, Cyclopentan, Cyclohexan und Ethylcyclohexan sowie deren halogenierte Derivate. Dialkylketone wie Dipropylketon und Ethylbutylketon und die Alkylarylketone wie Acetophenon sind ebenso verwendbar, genauso wie Ether wie n-Propylether, n-Butylether, n-Butylmethylether und Isoamylether.

10

Wenn eine Kombination aus Öl und einem anderen Verdünnungsmittel verwendet wird, ist das Gewichtsverhältnis von Öl zu dem anderen Verdünnungsmittel im allgemeinen 1:20 bis 20:1. Es ist gewöhnlich für ein Mineralschmieröl erwünscht, mindestens 50 Gew.-% des Verdünnungsmittels zu umfassen, insbesondere wenn das Produkt als ein Schmiermitteladditiv verwendet werden soll. Die Gesamtmenge an vorhandenem Verdünnungsmittel ist nicht besonders entscheidend, da es nicht wirksam ist. Dennoch wird das Verdünnungsmittel gewöhnlich 10-80 Gew.-% und vorzugsweise 30-70 Gew.-% des Reaktionsgemisches umfassen.

15

Wenn die Umsetzung beendet ist, werden alle im Gemisch vorhandenen Feststoffe vorzugsweise durch Filtration oder andere herkömmliche Verfahren entfernt. Gegebenenfalls können einfach entfernbare Verdünnungsmittel, die alkoholischen Beschleuniger sowie Wasser, das während der Umsetzung gebildet wurde, mittels herkömmlicher Verfahren wie Destillation entfernt werden. Gewöhnlich ist es erwünscht, im wesentlichen das gesamte Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, da die Gegenwart von Wasser zu Schwierigkeiten bei der Filtration und zur Ausbildung von unerwünschten Emulsionen in Treibstoffen und Schmiermitteln führen kann. Das gesamte vorhandene Wasser wird einfach durch Erhitzen bei atmosphärischem oder verminderten Druck oder durch eine Azeotrop-Destillation entfernt. In einer bevorzugten Ausführungsform, wenn basische Kaliumsulfonate als Komponente (B) erwünscht sind, wird das Kaliumsalz unter Verwendung von Kohlendioxid und den geschwefelten Alkylphenolen als Komponente (B-2-c) hergestellt. Die Verwendung der geschwefelten Phenole führt zu basischen Salzen mit höheren Metallverhältnissen und zur Bildung von einheitlicheren und stabileren Salzen. Die Umsetzung wird auch allgemein in einem aromatischen Verdünnungsmittel wie Xylol durchgeführt, und Wasser wird während der Umsetzung als Xylol-Wasser-Azeotrop entfernt.

30

35

Die chemische Struktur der Komponente (B) ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die basischen Salze oder Komplexe können Lösungen oder, wahrscheinlicher, stabile Dispersionen sein. Alternativ können sie als "polymere Salze" betrachtet werden, die durch die Umsetzung des sauren Materials, der öllöslichen überbasifizierten Säure und der Metallverbindung ausgebildet werden. Hinsichtlich der vorstehenden Erläuterungen werden diese Zusammensetzungen am zweckmäßigsten bezüglich des Verfahrens, durch das sie gebildet werden, definiert.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen von Sulfonsäuren mit einem Metallverhältnis von mindestens 2 und vorzugsweise zwischen 4 bis 40 unter Verwendung von Alkoholen als Komponente (B-2-c) wird genauer in der CA-PS 1,055,700 beschrieben, die der GB-PS 1,481,553 entspricht.

Der Begriff "Umsatz" bezieht sich auf das Verhältnis der Metalläquivalente zu den Äquivalenten der organischen Säure, die in das Material einverleibt sind. Ein niedriger Umsatz betrifft oft Materialien mit Verhältnissen von 1:1 bis 5:1, während ein hoher Umsatz Verhältnisse von 5:1 bis 20:1 impliziert. Die Herstellung von öllöslichen Dispersionen von Alkalimetallsulfonaten, die als Komponente (B) in den erfindungsgemäßen Dieselschmiermitteln zweckmäßig sind, ist in den nachstehenden Beispielen veranschaulicht.

20

Beispiel B-1

Zu einer Lösung von 790 Teilen (1 Äquivalent) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 71 Teilen Polybutenylbernsteinsäureanhydrid (Äquivalentgewicht etwa 560), enthaltend vorwiegend Isobuteneinheiten, in 176 Teilen Mineralöl werden 320 Teile (8 Äquivalente) Natriumhydroxid und 640 Teile (20 Äquivalente) Methanol zugesetzt. Die Temperatur des Gemisches steigt innerhalb von 10 Minuten lang auf 89°C (Rückfluß) an. Während dieses Zeitraums wird das Gemisch mit Kohlendioxid mit 0,11 m³/h (4 cfh.) durchströmt. Die Carbonisierung wird etwa 30 Minuten fortgesetzt, während die Temperatur schrittweise auf 74°C absinkt. Das Methanol und andere flüchtige Substanzen werden aus dem carbonisierten Gemisch mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur während 90 Minuten langsam auf 150°C erhöht wird. Nachdem das Abstreifen abgeschlossen ist, wird das verbleibende Gemisch etwa 30 Minuten lang bei 155-165°C gehalten und dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten basischen Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 7,75 erhalten wird. Diese Lösung enthält 12,5% Öl.

35

Beispiel B-2

Gemäß dem Verfahren von Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 780 Teilen (1 Äquivalent) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 119 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 442 Teilen Mineralöl mit 800 Teilen (20 Äquivalente) Natriumhydroxid und 704 Teilen (22 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Gemisch wird 11 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,20 m³/h (7 cfh.) durchströmt, während die Temperatur langsam auf 97°C ansteigt. Die Kohlendioxidflußrate wird während etwa auf 0,17 m³/h (6 cfh.) verringert und die Temperatur sinkt während etwa 40 Minuten langsam auf 88°C ab. Die Kohlendioxidflußrate wird während etwa 35 Minuten bei 0,14 m³/h (5 cfh.) verringert und die Temperatur sinkt langsam auf 73°C ab. Die flüchtigen Substanzen werden durch Durchströmen von Stickstoff durch das carbonisierte Gemisch mit 0,056 m³/h (2 cfh.) 105 Minuten lang abgestreift, während die Temperatur langsam auf 160°C erhöht wird. Nachdem das Abstreifen abgeschlossen ist, wird das Gemisch weitere 45 Minuten lang bei 160°C gehalten und dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten basischen Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 19,75 erhalten wird. Diese Lösung enthält 18,7% Öl.

Beispiel B-3

Gemäß dem Verfahren von Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 3120 Teilen (4 Äquivalente) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 284 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 704 Teilen Mineralöl mit 1280 Teilen (32 Äquivalente) Natriumhydroxid und 2560 Teilen (80 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Gemisch wird mit Kohlendioxid mit 0,28 m³/h (10 cfh.) 65 Minuten lang durchströmt, während die Temperatur auf 90°C ansteigt und dann langsam auf 70°C absinkt. Das flüchtige Material wird mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) 2 Stunden lang abgestreift, während die Temperatur langsam auf 160°C erhöht wird. Nachdem das Abstreifen abgeschlossen ist, wird das Gemisch 0,5 Stunden lang bei 160°C gehalten und dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten basischen Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 7,75 erhalten wird. Diese Lösung enthält 12,35% Öl.

Beispiel B-4

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 3200 Teilen (4 Äquivalente) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 284 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 623 Teilen Mineralöl mit 1280 Teilen (32 Äquivalente) Natriumhydroxid und 2560 Teilen

Teilen (80 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Gemisch wird etwa 77 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,28 m³/h (10 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 92°C an und fällt dann schrittweise auf 73°C. Die flüchtigen Substanzen werden mittels Durchströmen von Stickstoff etwa 2 Stunden lang mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 160°C erhöht wird. Die letzten Spuren an flüchtigem Material werden bei vermindertem Druck abgestreift, der Rückstand wird bei 120°C gehalten und anschließend filtriert, wobei eine klare Öllösung des gewünschten Natriumsalzes mit einem Metallverhältnis von etwa 7,72 erhalten wird. Diese Lösung hat einen Ölgehalt von 11%.

10

Beispiel B-5

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 780 Teilen (1 Äquivalent) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 86 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 254 Teilen Mineralöl mit 480 Teilen (12 Äquivalente) Natriumhydroxid und 640 Teilen (20 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Reaktionsgemisch wird etwa 45 Minuten mit Kohlendioxid mit 0,17 m³/h (6 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 95°C an und fällt dann schrittweise auf 74°C. Das flüchtige Material wird etwa 1 Stunde lang mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur auf 160°C erhöht wird. Nachdem das Abstreifen abgeschlossen ist, wird das Gemisch 0,5 Stunden lang bei 160°C gehalten und dann filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Natriumsalzes mit einem Metallverhältnis von 11,8 erhalten wird. Der Ölgehalt dieser Lösung beträgt 14,7%.

25

Beispiel B-6

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 3120 Teilen (4 Äquivalente) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 344 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 1016 Teilen Mineralöl mit 1920 Teilen (48 Äquivalente) Natriumhydroxid und 2560 Teilen (80 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Gemisch wird etwa 2 Stunden lang mit Kohlendioxid mit 0,28 m³/h (10 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 96°C und fällt dann schrittweise auf 74°C. Die flüchtigen Substanzen werden etwa 2 Stunden lang mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur von 74°C auf 180°C durch externes Heizen erhöht wird. Das abgestreifte Gemisch wird eine weitere Stunde lang auf 160°C erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird bei vermindertem Druck abgestreift, um eine kleine Menge Wasser zu entfernen, und erneut filtriert, wobei

35

eine Lösung des gewünschten Natriumsalzes mit einem Metallverhältnis von etwa 11,8 erhalten wird. Der Ölgehalt dieser Lösung beträgt 14,7%.

Beispiel B-7

5

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 2800 Teilen (3,5 Äquivalente) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 302 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 818 Teilen Mineralöl mit 1680 Teilen (42 Äquivalente) Natriumhydroxid und 2240 Teilen (70 Äquivalente) Methanol gemischt. Das Gemisch wird etwa 90 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,28 m³/h (10 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 96°C an und fällt dann langsam auf 76°C. Die flüchtigen Substanzen werden mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur langsam von 76°C auf 165°C durch externes Heizen erhöht wird. Das Wasser wird mittels Abstreifen unter vermindertem Druck entfernt. Durch Filtrieren wird eine Öllösung des gewünschten basischen Natriumsalzes erhalten. Das Metallverhältnis beträgt etwa 10,8 und der Ölgehalt ist 13,6%.

Beispiel B-8

20 Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 780 Teilen (1 Äquivalent) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 103 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 350 Teilen Mineralöl mit 640 Teilen (16 Äquivalente) Natriumhydroxid und 640 Teilen (20 Äquivalente) Methanol gemischt. Dieses Gemisch wird etwa 1 Stunde lang mit Kohlendioxid mit 0,17 m³/h (6 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 95°C an und fällt dann langsam auf 75°C. Das flüchtige Material wird mittels Durchströmen von Stickstoff abgestreift. Während des Abstreifens fällt die Temperatur anfänglich über einen Zeitraum von 30 Minuten lang bei 70°C und steigt dann langsam über einen Zeitraum von 15 Minuten lang bei 78°C an. Das Gemisch wird dann 80 Minuten lang auf 155°C erhitzt. Das abgestreifte Gemisch wird weitere 30 Minuten lang auf 155-160°C erhitzt und filtriert. Das Filtrat ist eine Öllösung des gewünschten basischen Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 15,2. Es besitzt einen Ölgehalt von 17,1%.

Beispiel B-9

35 Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 2400 Teilen (3 Äquivalente) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 308 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids

in 991 Teilen Mineralöl mit 1920 Teilen (48 Äquivalente) Natriumhydroxid und 1920 Teilen (60 Äquivalente) Methanol gemischt. Dieses Gemisch wird 110 Minuten lang mit 0,28 m³/h (10 cfh.) mit Kohlendioxid durchströmt, während die Temperatur auf 98°C ansteigt und dann langsam über einen Zeitraum von etwa 95 Minuten lang bei 76°C fällt. Das Methanol und das Wasser werden mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur des Gemisches langsam auf 165°C steigt. Die letzten Spuren an flüchtigem Material werden unter vermindertem Druck abgestreift und der Rückstand wird filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Natriumsalzes mit einem Metallverhältnis von 15,1 erhalten wird. Die Lösung besitzt einen Ölgehalt von 16,1%.

10

Beispiel B-10

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 wird eine Lösung aus 780 Teilen (1 Äquivalent) einer alkylierten Benzolsulfonsäure und 119 Teilen des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids in 442 Teilen Mineralöl gründlich mit 800 Teilen (20 Äquivalente) Natriumhydroxid und 640 Teilen (20 Äquivalente) Methanol gemischt. Dieses Gemisch wird etwa 55 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,023 m³/h (8 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur des Gemisches auf 95°C und fällt dann langsam auf 67°C. Das Methanol und das Wasser werden mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2cfh.) etwa 40 Minuten lang abgestreift, während die Temperatur langsam auf 160°C erhöht wird. Nach dem Abstreifen wird die Temperatur des Gemisches etwa 30 Minuten lang bei 160-165°C gehalten. Das Produkt wird dann filtriert, wobei eine Lösung des entsprechenden Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 16,8 erhalten wird. Diese Lösung enthält 18,7% Öl.

25

Beispiel B-11

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-1 werden 836 Teile (1 Äquivalent) eines Natriumpetrolsulfonats (Natrium"petronat") in einer Öllösung, enthaltend 48% Öl, und 63 Teile des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids auf 60°C erhitzt und mit 280 Teilen (7 Äquivalente) Natriumhydroxid und 320 Teilen (10 Äquivalente) Methanol behandelt. Das Reaktionsgemisch wird etwa 45 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,11 m³/h (4 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur auf 85°C und fällt dann langsam auf 74°C. Das flüchtige Material wird mittels Durchströmen von Stickstoff mit 0,056 m³/h (2 cfh.) abgestreift, während die Temperatur schrittweise auf 160°C erhöht wird. Nachdem das Abstreifen abgeschlossen ist, wird das Gemisch weitere 30 Minuten lang bei 160°C erhitzt und dann filtriert,

35

wobei das Natriumsalz in Lösung erhalten wird. Das Produkt besitzt ein Metallverhältnis von 8,0 und einen Ölgehalt von 22,2%.

Beispiel B-12

5

Gemäß dem Verfahren aus Beispiel B-11 werden 1256 Teile (1,5 Äquivalente) des Natriumpetrolsulfonats in einer Öllösung, enthaltend 48% Öl, und 95 Teile des Polybutenylbernsteinsäureanhydrids auf 60°C erhitzt und mit 420 Teilen (10,5 Äquivalente) Natriumhydroxid und 960 Teilen (30 Äquivalente) Methanol behandelt. Das Gemisch wird 60 Minuten lang mit Kohlendioxid mit 0,11 m³/h (4 cfh.) durchströmt. Während dieser Zeit wird die Temperatur auf 90°C erhöht und fällt dann langsam auf 70°C. Die flüchtigen Substanzen werden mittels Durchströmen von Stickstoff und langsamem Erhöhen der Temperatur auf 160°C abgestreift. Nach dem Abstreifen wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei 160°C stehen gelassen und dann filtriert, wobei eine Öllösung des Natriumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 8,0 erhalten wird. Der Ölgehalt der Lösung ist 22,2%.

15

Beispiel B-13

Eine Gemisch aus 584 Teilen (0,75 Mol) einer technischen aromatischen Dialkyl-Sulfonsäure, 144 Teilen (0,37 Mol) eines geschwefelten Tetrapropenylphenols, hergestellt gemäß Beispiel 3, 93 Teilen eines Polybutenylbernsteinsäureanhydrids, wie es in Beispiel B-1 verwendet wurde, 500 Teilen Xylol und 549 Teilen Öl wird hergestellt und unter Rühren auf 70°C erhitzt, worauf 97 Teile Kaliumhydroxid zugesetzt werden. Das Gemisch wird auf 145°C erhitzt, während Wasser und Xylol-Azeotrop entfernt werden. Zusätzliches Kaliumhydroxid (368 Teile) wird über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben und das Erhitzen wird bei etwa 145-150°C fortgeführt, worauf das Gemisch etwa 110 Minuten mit Kohlendioxid mit 0,042 m³/h (1,5 cfh.) durchströmt wird. Die flüchtigen Substanzen werden mittels Durchströmen von Stickstoff und langsamem Erhöhen der Temperatur auf etwa 160°C abgestreift. Nach dem Abstreifen wird das Reaktionsgemisch filtriert, wobei eine Öllösung des gewünschten Kaliumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 10 erhalten wird. Zusätzliches Öl wird dem Reaktionsprodukt zugesetzt, um einen Ölgehalt der fertiggestellten Lösung von 39% bereitzustellen.

30

Beispiel B-14

Ein Gemisch aus 705 Teilen (0,75 Mol) eines käuflichen Gemisches aus aromatischen Sulfonsäuren mit unverzweigten und verzweigten Alkylresten, 98 Teilen (0,37 Mol) eines Tetrapropenylphenols, hergestellt gemäß Beispiel 1, 97 Teilen eines Polybutenylbernsteinsäureanhydrids, wie in Beispiel B-1 verwendet, 750 Teilen Xylol und 133 Teilen Öl wird hergestellt und unter Rühren auf etwa 50°C erhitzt, worauf 65 Teile Natriumhydroxid, das in 100 Teilen Wasser gelöst ist, zugesetzt werden. Das Gemisch wird auf etwa 145°C erhitzt, während ein Azeotrop aus Wasser und Xylol entfernt wird. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht abgekühlt wurde, werden 279 Teile Natriumhydroxid zugesetzt. Das Gemisch wird auf 145°C erhitzt und 1,5 Stunden lang mit Kohlendioxid mit etwa 0,056 m³/h (2 cfh.) durchströmt. Ein Azeotrop aus Wasser und Xylol wird entfernt. Eine zweite Menge von 179 Teilen Natriumhydroxid wird zugesetzt, während das Gemisch gerührt und auf 165°C erhitzt wird, worauf das Gemisch etwa 2 Stunden lang mit Kohlendioxid mit 0,056 m³/h (2 cfh.) durchströmt wird. Zusätzliches Öl (133 Teile) wird nach 20 Minuten dem Gemisch zugesetzt. Ein Xylol/Wasser-Azeotrop wird entfernt und der Rückstand wird bei 170°C und 6,7 kPa (50 mm Hg) abgestreift. Das Reaktionsgemisch wird durch einen Filterhilfe filtriert. Das Filtrat ist das gewünschte Produkt mit 17,01% Natrium und 1,27% Schwefel.

20

Beispiel B-15

Ein Gemisch aus 386 Teilen (0,75 Mol) einer käuflichen aromatischen Sulfonsäure mit primären verzweigten Monoalkylresten, 58 Teilen (0,15 Mol) eines geschwefelten Tetrapropenylphenols, hergestellt gemäß Beispiel 3, 926 g Öl und 700 g Xylol wird hergestellt und auf eine Temperatur von 70°C erhitzt, worauf 97 Teile Kaliumhydroxid über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben werden. Das Gemisch wird auf 145°C erhitzt, während Wasser entfernt wird. Zusätzliche 368 Teile Kaliumhydroxid werden über einen Zeitraum von 10 Minuten zugesetzt und das gerührte Gemisch wird auf 145°C aufgeheizt, worauf das Gemisch mit Kohlendioxid mit 0,042 m³/h (1,5 cfh.) etwa 2 Stunden lang durchströmt wird. Das Gemisch wird bei 150°C und schließlich bei 150°C und 6,7 kPa (50 mm Hg) abgestreift. Der Rückstand wird filtriert. Das Filtrat ist das gewünschte Produkt.

Die die Komponenten (A) und (B) enthaltenden Dieselschmiermittel, wie vorstehend beschrieben, können weiter gekennzeichnet sein durch den Gehalt von mindestens 0,8% Sulfatasche und allgemeiner von mindestens 1% Sulfatasche. Die Mengen der Komponenten (A) und (B), die in den Dieselschmiermitteln enthalten sind, können über einen weiten

35

Bereich variieren, wie es gemäß bekannter Verfahren bestimmt werden kann. Im allgemeinen werden aber die Dieselschmiermittel 1,0 bis 10 Gew.-% an Komponente (A) und 0,05 bis 5 Gew.-% und allgemeiner bis 1 Gew.-% an Komponente (B) enthalten.

- 5 Wie vorstehend gezeigt, können die Dieselschmiermittel auch als Komponente (B) mindestens ein öllösliches basisches Erdalkalimetallsalz von mindestens einer sauren organischen Verbindung enthalten. Solche Salzverbindungen werden im allgemeinen als Asche-enthaltende Detergenzien bezeichnet.
- 10 Die gemeinhin verwendeten Verfahren zur Herstellung der basischen Salze umfassen das Erhitzen einer Mineralöllösung der Säure mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Metallneutralisierungsreagenz, z.B. eines Metalloxids, -hydroxids, -carbonats, -hydrogen-
- 15 carbonats, -sulfids, usw. bei Temperaturen über 50°C. Zusätzlich können verschiedene Beschleuniger in dem Neutralisierungsverfahren verwendet werden, um die Einverleibung des großen Metallüberschusses zu unterstützen. Diese Beschleuniger sind bekannt und schließen Verbindungen wie phenolische Substanzen, z.B. Phenol, Naphthol, Alkylphenol, Thiophenol, geschwefeltes Alkylphenol und die verschiedenen Kondensationsprodukte von
- 20 Formaldehyd mit einer phenolischen Substanz, z.B. Alkoholen wie Methanol, 2-Propanol, Octylalkohol, Cellosolve-Carbitol, Ethylenglykol, Stearylalkohol und Cyclohexylalkohol, Amine wie Anilin, Phenylendiamin, Phenothiazin, Phenyl-beta-naphthylamin und Dodecyl-
- 25 amin, usw. ein. Ein besonders wirksames Verfahren zur Herstellung der basischen Salze umfaßt das Vermischen der Säuren mit einem Überschuß der basischen Erdalkalimetallverbindung in Gegenwart des phenolischen Beschleunigers und einer kleinen Menge Wasser sowie das Carbonisieren des Gemisches bei einer erhöhten Temperatur z.B. 60-200°C.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung basischer Erdalkalimetallsalze, die als Komponente (B) verwendet werden können.

30

Beispiel B-16

- Ein Gemisch aus 906 Teilen einer Öllösung einer Alkylphenylsulfonsäure (mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 450, bestimmt durch Dampfphasenosmometrie), 564 Teilen Mineralöl, 600 Teilen Toluol, 98,7 Teilen Magnesiumoxid und 120 Teilen Wasser wird
- 35 7 Stunden lang bei einer Temperatur von 78-85°C mit Kohlendioxid mit 0,085 m³/h (3 cfh) durchströmt. Das Reaktionsgemisch wird während der Carbonisierung ständig gerührt. Nach

dem Carbonisieren wird das Reaktionsgemisch bei 165°C und 2,7 kPa (20 torr) abgestreift und der Rückstand wird filtriert. Das Filtrat ist eine Öllösung des gewünschten überbasifizierten Magnesiumsulfonats mit einem Metallverhältnis von etwa 3.

5

Beispiel B-17

Ein Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid wird durch Umsetzen eines chlorierten Poly(isobutens) (mit einem durchschnittlichen Chlorgehalt von 4,3% und durchschnittlich 82 Kohlenstoffatomen) mit Maleinsäureanhydrid bei etwa 200°C hergestellt. Das erhaltene
 10 Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid hat eine Verseifungszahl von 90. Zu einem Gemisch aus 1246 Teilen dieses Bernsteinsäureanhydrids und 1000 Teilen Toluol werden bei 25°C 76,6 Teile Bariumoxid zugesetzt. Das Gemisch wird auf 115°C erhitzt und 125 Teile Wasser werden tropfenweise über einen Zeitraum von 1 Stunde zugegeben. Das Gemisch wird dann bei 150°C unter Rückfluß erhitzt, bis das gesamte Bariumoxid umgesetzt ist. Nach
 15 Abstreifen und Filtrieren wird ein Filtrat mit einem Bariumgehalt von 4,71% erhalten.

Beispiel B-18

Ein basisches Calciumsulfonat mit einem Metallverhältnis von etwa 15 wird durch schrittweise Carbonisierung eines Gemisches aus Calciumhydroxid, einem neutralen Natriumpetrolsulfonat, Calciumchlorid, Methanol und einem Alkylphenol hergestellt.
 20

Beispiel B-19

25 Ein Gemisch aus 323 Teilen Mineralöl, 4,8 Teilen Wasser, 0,74 Teilen Calciumchlorid, 79 Teilen Kalk und 128 Teilen Methylalkohol wird hergestellt und auf eine Temperatur von etwa 50°C erwärmt. Zu diesem Gemisch werden 1000 Teile einer Alkylphenylsulfonsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Dampfphasenosmometrie) von 500 unter Mischen zugesetzt. Das Gemisch wird dann etwa 2,5 Stunden lang bei einer Temperatur
 30 von etwa 50°C mit Kohlendioxid mit etwa 2,4 kg (5,4 pounds) pro Stunde durchströmt. Nach der Carbonisierung werden weitere 102 Teile Öl zugesetzt, und das Gemisch wird bei einer Temperatur von etwa 150-155°C bei 7,3 kPa (55 mm) Druck von flüchtigen Substanzen befreit. Der Rückstand wird filtriert und das Filtrat ist die gewünschte Öllösung des überbasifizierten Calciumsulfonats mit einem Calciumgehalt von etwa 3,7% und einem Metall-
 35 verhältnis von etwa 1,7.

Die vorliegende Erfindung sieht auch die Verwendung anderer Additive in den Dieselschmiermittel-Zusammensetzungen vor.

5 Diese anderen Additive schließen herkömmliche Additive wie Antioxidantien, Hochdruckmittel, Korrosionsschutzmittel, Stockpunkterniedriger, Farbstabilisatoren, Schaumdämpfer und andere auf diesem Gebiet bekannte Additivzusammensetzungen ein.

Hochdruckmittel und korrosions- sowie oxidationshemmende Mittel sind z.B. chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie chloriertes Wachs, organische Sulfide und Polysulfide wie
 10 Benzyldisulfid, Bis-(chlorbenzyl)-disulfid, Dibutyltetrasulfid, geschwefelter Methylester der Ölsäure, geschwefeltes Alkylphenol, geschwefeltes Dipenten und geschwefeltes Terpen, Phosphor-geschwefelte Kohlenwasserstoffe wie das Produkt der Umsetzung eines Phosphorsulfids mit Terpentin oder Methyloleat, Phosphorester einschließlich vorwiegend Dikohlenwasserstoff und Trikohlenwasserstoff-substituierte Phosphite wie Dibutylphosphit, Diheptylphosphit,
 15 Dicyclohexylphosphit, Pentylphenylphosphit, Dipentylphenylphosphit, Tridecylphosphit, Distearylphosphit, Dimethylnaphthylphosphit, Oleyl-4-pentylphenylphosphit, Polypropylen (Molekulargewicht 500)-substituiertes Phenylphosphit, Diisobutyl-substituiertes Phenylphosphit, Metallthiocarbamate wie Zinkdioctyldithiocarbamat und Bariumheptylphenyldithiocarbamat, Gruppe II-Metall-Phosphordithioate wie Zinkdicyclohexylphosphordithioat,
 20 Zinkdioctylphosphordithioat, Bariumdi-(heptylphenyl)-phosphordithioat, Cadmiumdinonylphosphordithioat und das Zinksalz von Dithiophosphorsäure, das durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit einem äquimolaren Gemisch aus Isopropylalkohol und n-Hexylalkohol hergestellt wurde.

25 Viele der vorstehend genannten Hilfs-Hochdruckadditive und Korrosions-Oxidationshemmer dienen auch als Antiverschleißmittel. Zinkdialkylphosphordithioate sind ein bekanntes Beispiel.

Stockpunkterniedriger sind eine besonders geeignete Additivart, die oft in den hier beschriebenen Schmierölen eingeschlossen sind. Die Verwendung solcher Stockpunkterniedriger in
 30 Zusammensetzungen auf Ölbasis zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften von Zusammensetzungen auf Ölbasis ist bekannt; vgl. z.B. Seite 8 von "Lubricant Additives" von C.V. Smalheer und R. Kennedy Smith (Lezius-Hiles Co. Publishers, Cleveland, Ohio, 1967).

35 Beispiele für geeignete Stockpunkterniedriger sind Polymethacrylate, Polyacrylate, Polyacrylamide, Kondensationsprodukte von Halogenparaffinwachsen und aromatischen Verbindungen.

dungen, Vinylcarboxylatpolymere und Terpolymere von Dialkylfumaraten, Vinylestern von Fettsäuren und Alkylvinylethern. Stockpunkterniedriger, die für die Zwecke dieser Erfindung geeignet sind, Verfahren für ihre Herstellung und ihre Verwendung sind in den US-PSen 2,387,501, 2,015,748, 2,655,479, 1,815,022, 2,191,498, 2,666,746, 2,721,877, 2,721,878 und 3,250,715 beschrieben.

Schaumdämpfer werden verwendet, um die Bildung stabiler Schäume zu vermindern oder zu verhindern. Typische Schaumdämpfer schließen Silikone oder organische Polymere ein. Zusätzliche Schaumdämpfer-Zusammensetzungen sind in "Foam Control Agents" von Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), Seiten 125-162, beschrieben.

Die Dieselschmiermittel sind geeignet beim Betrieb von Dieselmotoren. Wenn die Dieselschmiermittel so verwendet werden, können die Dieselmotoren für längere Zeiträume betrieben werden, ohne daß unerwünschte Viskositäts erhöhungen auftreten. Darüber hinaus können die Dieselschmiermittel den Caterpillar 1-G2-Test, den CLR L-38-Test und den Mack T-7-Test bestehen.

Die Vorteile der Dieselschmiermittel werden durch das Anwenden des Mack Truck Technical Services Standard Test-Verfahrens Nr. 5GT 57, genannt "Mack T-7: Diesel Engine Oil Viscosity Evaluation", vom 31. August 1984, auf Dieselschmiermittel der Schmierstoffbeispiele III-V gezeigt. Dieser Test wurde konzipiert, um mit der praktischen Erfahrung zu korrelieren. In diesem Test wird ein Mack EM6-285-Motor mit niedriger Geschwindigkeit und hohem Drehmoment in einem stationären Zustand betrieben. Der Motor ist ein Direkteinspritz-, Reihen-, Sechszylinder-, Viertakt-, luftgekühlter, in Reihe geschalteter Selbstzündungsturbolader-Motor mit doppelseitigen Trapezringen. Die Nennleistung ist 211 kW (283 bhp) bei einer Abriegeldrehzahl von 2300 rpm.

Der Testbetrieb besteht aus einer anfänglichen Einlaufzeit (nur nach größeren Umbauten), einem Spülen mit Testöl und 150 Stunden stationärem Betrieb bei 1200 rpm und einem Drehmoment von 1464 Nm (1080 ft/lb). Es werden keine Ölwechsel oder -zusätze gemacht, jedoch werden von Zeit zu Zeit acht Ölproben von 118 cm³ (4 oz.) von dem Ölwanneablaßventil während des Tests zur Analyse genommen. 473 cm³ (16 oz.) Öl werden am Ölwanneablaßventil vor jeder 118 cm³ (4 oz.) Probe genommen, um die Abblaßleitung zu spülen. Nach der Probenahme wird diese Waschprobe in den Motor zurückgegeben. Dem Motor wird kein Ausgleichsöl zugesetzt, um die 118 cm³ (4 oz) Proben zu ersetzen.

Die kinematische Viskosität bei 99°C (210°F) wird nach 100 und 150 Stunden im Test gemessen und die "Viskositätssteigung" wird berechnet. Die "Viskositätssteigung" wird als die Differenz zwischen der Viskosität bei 100 und 150 Stunden geteilt durch 50 definiert. Es ist erwünscht, daß die Viskositätssteigung möglichst klein ist, was einem minimalen Viskositätsanstieg im Verlauf des Tests entsprechen würde.

Die kinematische Viskosität bei 99°C (210°F) kann durch zwei Verfahren gemessen werden. In beiden Verfahren wird die Probe durch ein Sieb Nr. 220 geschickt, bevor sie in das Cannon Umkehrfluß-Viskosimeter gefüllt wird. In dem ASTM D445-Verfahren wird das Viskosimeter so gewählt, daß Flußzeiten gleich oder größer als 200 Sekunden resultieren. In dem in der Mack T-7-Beschreibung beschriebenen Verfahren wird für alle Viskositätsbestimmungen ein Cannon 300-Viskosimeter verwendet. Die Flußzeiten für das genannte Verfahren sind typischerweise 50-100 Sekunden für fertig formulierte 15 W/40 Dieselschmiermittel.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung und sind nicht beschränkend aufzufassen. Andere Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fachmann aus den nachstehenden Beispielen ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 1

20

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 7,2, wovon 6,1 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, wurde hergestellt, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz und 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $1,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,16 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt, daß der Test nicht bestanden wurde.

Vergleichsbeispiel 2

30

Eine Schmierölformulierung ähnlich der aus Beispiel 1 mit einer TBN von 7,2, wovon 6,1 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 4,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 2% eines zweiten Dispersants, das durch Umsetzen eines Polyisobutylenderivats der Bernsteinsäure

35

mit einem Polyol und einem Polyamin gebildet wurde, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz und 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $1,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,126 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt, daß der Test nicht bestanden wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,6, wobei 8,5 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz und 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und zusätzlich 0,6% (2,4 TBN) einer zusätzlichen Menge eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $5,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,051 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt, daß der Test nicht bestanden wurde, ist aber eine Verbesserung im Vergleich zu den Beispielen 1 und 2.

Beispiel 4

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,6, wovon 8,5 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz und 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und 0,55% (2,4 TBN) eines Natriumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,012 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt ein Bestehen des Tests.

Beispiel 5

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,5, wovon 8,4 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des

Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und 0,9% (2,3 TBN) eines zweiten Calciumphenat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $3,4 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,034 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt ein Bestehen des Tests.

Beispiel 6

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,6, wovon 8,5 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und ein Gemisch aus 0,35% (1,0 TBN) eines Calciumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz plus 0,65% (1,4 TBN) eines Kaliumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,020 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt ein Bestehen des Tests.

20

Beispiel 7

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,7, wovon 8,6 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und ein Gemisch aus 0,25% (0,8 TBN) eines Calciumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz plus 0,4% (1,7 TBN) eines Natriumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung der Viskositätserhöhung von $2,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,021 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt ein Bestehen des Tests.

Beispiel 8

Eine Schmierölformulierung mit einer TBN von 9,6, wovon 8,5 TBN von den metallischen Detergenzien beigesteuert werden, enthaltend einen Viskositätsmodifikator, einen Stockpunkt
5 punkterniedriger, ein Antiverschleißmittel, ein Antioxidans, einen Schaumdämpfer, 5,2% des Bernsteinsäureimid-Dispersants aus Beispiel A-11, 1,8% eines Calciumphenat-Detergens, 0,4% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, 0,75% eines Magnesiumsulfonat-Detergens mit niedrigerem Umsatz und 0,6% (2,4 TBN) eines Calciumsulfonat-Detergens mit hohem Umsatz, wurde hergestellt. Diese Zusammensetzung hatte eine Steigung
10 der Viskositätserhöhung von $3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}/\text{Stunde}$ (0,033 cSt/h) im Mack T-7-Test. Diese Steigung zeigt ein Bestehen des Tests.

Andere Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fachmann aus der Beschreibung oder der Ausführung der hier offenbarten Erfindung ersichtlich.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend:

(A) mindestens eine Carboxylderivat-Zusammensetzung, hergestellt durch Umsetzen von mindestens einem substituierten Bernsteinsäureacylierungsmittel mit mindestens einer Amino-
15 verbindung, die mindestens eine -NH-Gruppe enthält, wobei das Acylierungsmittel aus Substituentengruppen und Bernsteinsäuregruppen besteht, wobei die Substituentengruppen von Polyalken abgeleitet sind, das durch einen Mn-Wert von mindestens 1200 und ein Mw/Mn-Verhältnis von mindestens 1,5 gekennzeichnet ist, und wobei die Acylierungsmittel durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,3 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht
20 der Substituentengruppen in ihrer Struktur gekennzeichnet sind, und

(B) 0,5 bis 10 Gew.-% von mindestens einem basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-
salz von mindestens einer sauren organischen Verbindung mit einem Metallverhältnis von
mindestens 2, mit der Maßgabe, daß das Carboxylderivat von Komponente (A) zwischen 0,5
25 und 1,5 TBN in die Zusammensetzung einbringt, und mit der weiteren Maßgabe, daß das/die basische(n) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz(e) von Komponente (B) eine Menge von Magnesiumsalz(en) einschließt/einschließen, so daß das/die Magnesiumsalz(e) nicht mehr als 30% der TBN der Zusammensetzung einbringt/einbringen, um die Rußverdickung in einem Dieselschmiermittel mit einer TBN von 6 bis 15 zu kontrollieren.

30

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Schmiermittel mindestens 0,8% Sulfatasche enthält.

3. Verwendung nach jedem der Ansprüche 1 und 2, wobei die Substituentengruppe in (A)
35 durch einen Mn-Wert von 1300 bis 5000 gekennzeichnet ist.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Mn-Wert 1500 bis 2800 beträgt.
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substituentengruppe in (A) durch einen Mw/Mn-Wert von 1,5 bis 6 gekennzeichnet ist.
- 5
6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei der Mw/Mn-Wert 2,0 bis 3,4 beträgt.
7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substituentengruppen von einem oder mehreren Polyalkenen, ausgewählt aus Homopolymeren und Copolymeren von endständigen Olefinen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, abgeleitet sind, mit der Maßgabe, daß die Copolymere gegebenenfalls bis zu 40% der von internen Olefinen mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Polymereinheiten enthalten können.
- 10
8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substituentengruppen abgeleitet sind von einem Mitglied, ausgewählt aus Polybuten, Ethylen-Propylen-Copolymer, Polypropylen und Gemischen von zwei oder mehreren von jeglichen davon.
- 15
9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Acylierungsmittel durch das Vorliegen von durchschnittlich mindestens 1,4 Bernsteinsäuregruppen pro Äquivalentgewicht der Substituentengruppen innerhalb ihrer Struktur gekennzeichnet sind.
- 20
10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das basische Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz (B) ein Salz von mindestens einer organischen Schwefelsäure, organischen Phosphorsäure, Carbonsäure oder einem Phenol oder Gemischen davon ist.
- 25
11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das Salz (B) ein Salz einer organischen Sulfonsäure ist.
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die organische Sulfonsäure eine alkylierte Benzolsulfonsäure ist.
- 30
13. Verwendung nach Anspruch 11, wobei das basische Sulfonatsalz (B) eine öllösliche Dispersion ist, hergestellt durch ein Verfahren, umfassend In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur zwischen der Erstarrungstemperatur des Reaktionsgemisches und dessen Zersetzungstemperatur, von
- 35

(B-1) mindestens einem sauren gasförmigen Material, ausgewählt aus Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und Gemischen davon, mit

5 (B-2) einem Gemisch, umfassend

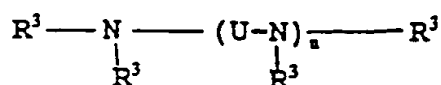
(B-2-a) mindestens eine öllösliche Sulfonsäure oder ein Derivat davon, das gegenüber Überbasifizierung empfindlich ist;

10 (B-2-b) mindestens ein Alkalimetall, ausgewählt aus Lithium, Natrium oder Kalium, oder eine oder mehrere basische Verbindungen davon, ausgewählt aus Hydroxiden, Alkoxiden, Hydriden oder Amiden;

15 (B-2-c) mindestens ein niederer aliphatischer Alkohol, ausgewählt aus einwertigen Alkoholen oder zweiwertigen Alkoholen, oder mindestens ein Alkylphenol oder geschwefeltes Alkylphenol; und

(B-2-d) mindestens eine öllösliche Carbonsäure oder ein funktionelles Derivat davon.

20 14. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Aminoverbindung in (A) ein Alkylpolyamin der allgemeinen Formel



25

ist, in der der Rest U eine Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, jeder der Reste R³ unabhängig ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe oder eine niedere Hydroxyalkylgruppe ist, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R³ ein Wasserstoffatom ist und n den Wert 1 bis 10 hat.

30

15. Verwendung nach Anspruch 1, wobei Komponente (A) mindestens eine nachbehandelte Carboxylderivat-Zusammensetzung ist, die hergestellt wurde durch Umsetzen der Carboxylderivat-Zusammensetzung mit einem oder mehreren Nachbehandlungsreagenz(ien), ausgewählt aus

- Boroxid, Boroxidhydrat, Borhalogeniden, Borsäuren, Borsäureestern, Kohlenstoffdisulfid, H_2S , Schwefel, Schwefelchloriden, Alkenylcyaniden, Carbonsäureacylierungsmitteln, Aldehyden, Ketonen, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyanodiamid, Hydrocarbylphosphaten, Hydrocarbylphosphiten, Hydrocarbylthiophosphaten, Hydrocarbylthiophosphiten, Phosphorsulfiden,
- 5 Phosphoroxiden, Phosphorsäure, Hydrocarbylthiocyanaten, Hydrocarbylisocyanaten, Hydrocarbylisoithiocyanaten, Epoxiden, Episulfiden, Formaldehyd oder Formaldehyd-erzeugende Verbindungen plus Phenole und Schwefel plus-Phenole.